Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Alkalisalze der Molybdänsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD. LIBRARY BIBL.

Von

Kurt Friederici
aus Eichholz (Kr. Liegnitz).

Tag der Promotion: 12. August 1911.

344

Referenten:
Prof. Dr. **Nernst.**
Prof. Dr. **Gabriel.**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0172

Inhaltsübersicht.

Einleitung.
Experimenteller Teil.
I. Die angewandten Analysenmethoden.
II. Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Ammoniumparamolybdat:
a) Wenn die Menge des Wasserstoffsuperoxyds geändert wird.
b) Wenn die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds geändert wird.
c) Wenn die Lösung mit Alkohol versetzt wird.
d) Wenn die Einwirkung in schwefelsaurer Lösung vor sich geht.
III. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf andere Ammoniummolybdate.
IV. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Natriumparamolybdat.
V. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Kaliumtrimolybdat.
VI. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Lithiummolybdate.
VII. Versuch einer theoretischen Erklärung der entstandenen Verbindungen.
Zusammenfassung.

Einleitung.

Die ersten Beobachtungen darüber, daß die Verbindungen gewisser Elemente auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung eigentümliche Farbenerscheinungen zeigen, findet man Ende der vierziger Jahre des vorigen Jahrhunderts, und das Studium dieser Erscheinungen hat von da ab einen großen Raum in den Arbeiten unserer Forscher eingenommen. Ich erinnere nur an die Untersuchunge nvon Barreswill[1], Aschoff[2] und Fairley[3], später von Moissan[4] über die Blaufärbung einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von chromsaurem Alkali durch Wasserstoffsuperoxyd. Auch die vanadinsauren und die molybdänsauren Salze werden, wie Werther[5] und Schönn[6] zeigten, in saurer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd in ähnlicher Weise verändert. Jene nehmen hierbei eine rote Farbe, diese eine zitronengelbe an. Jedoch haben beide Forscher nur diese Beobachtung nebst einigen kleineren Reaktionen festgestellt, ohne daß sie die dabei entstehenden Verbindungen einer näheren Untersuchung unterzogen haben. Das Verdienst, diese Verbindungen zuerst isoliert und genau untersucht zu haben, gebührt Bärwald[7]. Später, ohne an-

1. Ann. Chim. Phys. 20 S. 364 und Jahresberichte 1847 u. 1848. 418.
2. Journ. prakt. Chemie 81 S. 401.
3. Chem. News 33 S. 237 u. Bullet. soc. chim. 27 S. 111.
4. Compt. rend. 97 S. 96.
5. Journ. prakt. Chemie 83 S. 195.
6. Zeitschr. f. analyt. Chemie 9 S. 41 u. 311.
7. Beiträge zur Kenntnis des Molybdäns, Inaugural-Dissertation, Berlin 1885.

scheinend von Bärwalds Arbeiten Kenntnis zu haben, bearbeitete Péchard 1891 bis 1893 dasselbe Thema[8]; er gelangte jedoch zu einem ganz anderen Ergebnis. Die Widersprüche dieser beiden aufzuklären, versuchten dann zunächst Muthmann und Nagel[9]. Sie erklärten schließlich die Angaben von Bärwald und Péchard für falsch. Damit schien das Gebiet der Herstellung und Analyse der Verbindungen zu einem gewissen Abschluß gebracht zu sein. Die physikalisch-chemische Untersuchung der Reaktion von Wasserstoffsuperoxyd auf molybdänsaure Salze in saurer Lösung wurde 1893 von Moeller[10] begonnen und später vor allem von Pissarjewsky[11] 1898—1903 und Brode[12] fortgesetzt. Eine Angabe der Darstellung dieser Verbindungen findet sich nicht bei ihnen.

Als ich seinerzeit zum Zwecke der Darstellung anderer „Ozomolybdate" (s. unten) als der bekannten die Arbeiten Bärwalds und Muthmanns genau studierte, fand ich, daß zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes beide dieselbe Methode angewandt hatten — Titration des durch Schwefelsäure aus den Salzen in Freiheit gesetzten Wasserstoffsuperoxyds mit Permanganat —, und dennoch zu gänzlich verschiedenen Resultaten gelangt waren. Bärwald fand für sein Ammoniumsalz 1,47 %, Muthmann für sein entsprechendes gelbes Salz 2,54 % aktiven Sauerstoff. Die oben angeführte Verurteilung der Analysen Bärwalds durch Muthmann war ohne ein genaueres Studium doch wohl nicht am Platze. Es lag nahe anzunehmen, daß sie zwei verschiedene Körper in den Händen

---

8. Compt. rend. 112 S. 720—722, 114 S. 1358—1368, Ann. Chim. Phys. 1893, 28 S. 357.

9. Zeitschr. f. anorg. Chemie 17 S. 73—81.

10. Ber. chem. Ges. 31 S. 1836—44.

11. Zeitschr. f. physik. Chemie 112 S. 555. Ber. chem. Ges. 31 S. 332—36 u. 2448—51. Zeitschr. f. anorg. Chemie 18 S. 59—65, 24 S. 108, 32 S. 341—46. Zeitschr. f. physik. Chemie 43 S. 160.

12. Zeitschr. f. physik. Chemie 37, 257.

gehabt haben. Bei der qualitativen Vorarbeit, die ich zur Nachprüfung der beiden Arbeiten begann, erhielt ich ein schön kristallisiertes, neues Salz mit einem Gehalt an aktivem Sauerstoff von 1,87 %, also einen Körper, der mit keinem der früher angegebenen identisch war, trotzdem er aus denselben Ausgangsmaterialien und wie die obigen durch Auskristallisieren erhalten worden war. Es müssen also tatsächlich durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Ammoniummolybdat eine Reihe von verschiedenen Verbindungen entstehen. Die Bedingungen für die Darstellung dieser Verbindungen festzustellen und eventuelle Widersprüche in den Ergebnissen der vorgenannten Forscher aufzuklären, soll der Versuch der folgenden Arbeit sein. Ich gebe daher eine kurze Zusammenfassung ihrer Arbeitsweise, wobei ich vorerst hauptsächlich die Ammoniumsalze in Betracht ziehe, da jeder von den oben erwähnten sie darzustellen versucht hat. Eine Kritik werde ich jedoch aus Zweckmäßigkeitsgründen erst am Schluß bringen.

Bärwald trug das Ammoniumparamolybdat

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$$

in „überschüssiges, käufliches Wasserstoffsuperoxyd“ ein, ohne jedoch anzugeben, welche Konzentration dieses hatte, und was er unter Ueberschuß verstand. Bei dem freiwilligen Verdunsten der gelben Flüssigkeit kristallisierten prächtige, zitronengelbe, an der Luft äußerst beständige Prismen. Zur Reinigung kristallisierte er dreimal aus Wasser um und analysierte das fein zerriebene und über Chlorkalzium bis zum konstanten Gewicht getrocknetes Salz. Bei der Analyse wandte er folgende Methoden an:

Das Molybdän wurde als Metall durch Reduktion im Wasserstoffstrom bestimmt,

das Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge, Auffangen in Salzsäure und Fällung mit Platinchlorid;

der aktive Sauerstoff durch Titration mit Kaliumpermanganat in stark schwefelsaurer Lösung. Er fand:

MoO_3 79,42, 79,46; NH_3 7,32, 7,35; H_2O_2 3,12, 3,15; wonach sich als Formel ergeben würde:

$$18MoO_3.14NH_3.3H_2O_2 + 18H_2O.$$

Ber.: MoO_3 79,39; NH_3 7,31; H_2O_2 3,12.
Gef. (im Mittel): MoO_3 79,44; NH_3 7,33; H_2O_2 3,13.

Die einzelnen Analysen wurden mit Material angestellt, das von verschiedenen Darstellungen herrührte, um sicher zu sein, daß auch die entstandene Verbindung jedesmal nach denselben konstanten Gewichtsverhältnissen zusammengesetzt sei. Die kristallographische Untersuchung ergab, daß die Kristalle dem monoklinen System angehörten:

$$a : b : c = 1{,}4727 : 1 : 1{,}0268$$
$$\beta = 74^0\ 32'.$$

Die Fähigkeit, Verbindungen mit Wasserstoffsuperoxyd einzugehen, sprach Bärwald nur den Salzen zu, die nach dem Prototyp des käuflichen molybdänsauren Ammoniums ($^7/_3$fach genannt) gebaut sind. Bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf normale Molybdate oder Polymolybdate in neutraler Lösung nehmen diese eine braune Farbe an, wobei sich unter starkem Aufbrausen Sauerstoff entwickelt. Wie oben angeführt, hielt er die von ihm dargestellten Salze für Wasserstoffsuperoxydverbindungen, nicht für höhere Oxydationsprodukte des Molybdäns.

Zu ganz anderen Resultaten gelangte Péchard. Auch er ging von käuflichem Ammoniummolybdat und Wasserstoffsuperoxyd aus, ließ aber im Vakuum auskristallisieren. Seine Analysenmethoden waren von denen Bärwalds durchaus verschieden:

Das Molybdän wurde als Molybdänsäure durch Erhitzen des Salzes auf 440° bestimmt;

das Ammoniak, indem es durch Kalium in dem Apparat von Schloesnig ersetzt wurde;

der aktive Sauerstoff bei den Alkalisalzen gasvolumetrisch[13].

Das Ergebnis seiner Analysen führte ihn auf die Formel $NH_4MoO_4 + 2H_2O$.

Ber.: $(NH_4)_2O$ 12,15; MoO_3 67,29; O[14] 3,74; H_2O 16,02.
Gef.: $(NH_4)_2O$ 12,11; MoO_3 67,31; O 3,74; H_2O 16,94.
Gef.: $(NH_4)_2O$ 12,18; MoO_3 67,27; O 3,74; H_2O 16,81.

Er gelangte also zu einer Permolybdänsäure $HMoO_4$, was er durch weitere Untersuchungen noch bestätigt fand, besonders dadurch, daß er ein wasserfreies Silbersalz $AgMoO_4$ erhielt. Die kristallographischen Messungen, die Dufet an seinem Ammoniumsalze ausführte, stimmten mit denen Bärwalds überein.

$$a : b : c = 1{,}46822 : 1 : 1{,}02585$$
$$\beta = 74^0\ 14'\ 20''.$$

Muthmann und Nagel endlich kamen zu dem Resultat, daß von den bisher veröffentlichen Analysen nicht eine einzige richtig sei. Bei der Einwirkung von 20proz. Wasserstoffsuperoxyd auf Ammoniumparamolybdat schieden sich zwei Arten von Kristallen aus: zuerst eine rote Modifikation, am Schluß eine gelbe. Sie bestimmten das Molybdän als Molybdänsäure MoO_3, das Ammoniak durch Destillation und Titration, den aktiven Sauerstoff wie Bärwald durch Titration mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung oder durch Einleiten des mit Salzsäure entwickelten Chlors in Jodkaliumlösung und folgender Titration. Die Analysen

---

13. Die Art, wie Péchard bei seinem Ammoniumsalze zur Feststellung der Formel gelangte, ist schon ein Beweis für die Unexaktheit seiner Arbeit. Da er den Sauerstoff nicht gasvolumetrisch bestimmen kann (er zersetzt beim Erhitzen einen Teil des Ammoniaks unter Bildung von Wasser und Stickstoff), bestimmt er ihn in Analogie mit den anderen von ihm gefundenen Salzen. — J'ai de même dosé l'eau par différence en admettant que ce sal renferme, comme ceux que j'étudierai plus loin un acide ayant pour formule Mo_2O_7".

14. Unter O ist hier, wie auch in der vorliegenden Arbeit immer der aktive Sauerstoff zu verstehen.

ergaben für die roten Kristalle die Formel $(NH_4)_6Mo_7O_{31} + 12H_2O$.

Ber.: $(NH_4)_2O$ 10,45; MoO_3 67,56; O 7,51; H_2O 14,4.
Gef.: $(NH_4)_2O$ 10,86; MoO_3 67,37; O 7,35; H_2O — .
Gef.: $(NH_4)_2O$ 10,45; MoO_3 67,57; O 7,68; H_2O — .
Gef.: $(NH_4)_2O$ 10,04; MoO_3 67,31; O 7,61; H_2O — .
Gef.: $(NH_4)_2O$ — ; MoO_3 67,37; O 7,61; H_2O — .

für die gelben Kristalle die Formel $(NH_4)_6Mo_7O_{26} + 6H_2O$.

Ber.: $(NH_4)_2O$ 11,97; MO_3 77,30; O 2,45; H_2O 8,28.
Gef.: $(NH_4)_2O$ 12,22; MO_3 77,12; O 2,34; H_2O — .
Gef.: $(NH_4)_2O$ 11,72; MO_3 77,13; O 2,58; H_2O — .

Sie stellten also fest, daß das Verhältnis von Säure und Basis dasselbe ist, wie im Ausgangsmaterial, nämlich 7:3; ferner, daß ein und dasselbe Molybdänsalz Körper von verschiedenem Sauerstoffgehalt bei sonst gleicher Zusammensetzung gibt, je nachdem man es mit verdünntem oder konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd behandelt. Sie verwarfen die Deutung Bärwalds und Péchards und nahmen an, daß in der Molybdänsäure Sauerstoffatome durch labile Doppelatome ersetzt werden können, entsprechend dem Schema:

Nach diesem Ueberblick über die einschlägige Literatur gehe ich auf die von mir angewandten Analysenmethoden ein; besonders für die Molybdänbestimmung habe ich mich einer größeren Anzahl bedient und sie deswegen auch nachgeprüft.

Experimenteller Teil.

I.

Die Bestimmung des Molybdäns in den Ammoniumsalzen erfolgt am einfachsten und besten durch Erhitzen des Salzes im Porzellantiegel bei Luftzutritt auf ca. 440°; unter Entweichen des Ammoniaks bildet sich zuerst ein dunkelgefärbtes Reaktionsprodukt, das Stickstoffmolybdän und niedere Oxyde enthält, aber bei vorsichtigem weiteren Erhitzen in Molybdäntrioxyd übergeht. Ist jedoch aktiver Sauerstoff anwesend, so zersetzt dieser einen Teil des Ammoniaks, und es entweicht außer Wasser und Sauerstoff auch noch Stickstoff. Es finden deshalb oft ein starkes Aufblähen der Substanz und geringe Verluste statt. Um letztere zu vermeiden, erwärmt man die Substanz am besten im Trockenschrank auf ca. 180°, bei welcher Temperatur sie den aktiven Sauerstoff verliert. Um die letzten dunkelgefärbten Reaktionsprodukte zu entfernen, kann man entgegen den in den Vorschriften gegebenen Anweisungen kurze Zeit auf starke Rotglut erhitzen, wenn man nur für gut schließenden Tiegeldeckel sorgt. Ein Verlust an Molybdänsäure ist nicht zu befürchten, da sich bei der relativ schweren Flüchtigkeit des Trioxyds etwaige Destillationsprodukte stets am Deckel absetzen. Ich erhielt auf diese Weise stets gute Resultate, wie aus den später angegebenen Analysenzahlen folgt. Es ist jedoch darauf zu achten, daß nicht mehr als ca. 0,5 g Substanz verwandt wird. Verwendet man mehr, so wird zwar die obere Schicht glatt in Molybdänsäure übergeführt, im unteren Teile des Tiegels scheint jedoch die Sub-

stanz zu schmelzen, und es scheiden sich wahrscheinlich aus diesem Schmelzfluß sehr schön ausgebildete, dunkelgrüne Kristalle eines niederen Oxyds aus. Dieses Oxyd ist bisher nicht in der Literatur beschrieben, auch eine Darstellung auf diese Weise nicht versucht worden. Die Analyse ergab:

0,7037 g des Oxyds ergaben 0,7118 g MoO_3 entsprechend 67,43 % Mo und 32,57 % O. 0,5249 g des Oxyds ergaben 0,5307 g MoO_3 entsprechend 67,40 % Mo und 32,60 % O. Daraus berechnet sich die Formel zu $Mo_{10}O_{29}$.

Ber.: Mo 67,42; O 32,58.

Gef.: Mo 67,43; O 32,57.

Gef.: Mo 67,40; O 32,60[1].

Eine elektrochemische Methode, die sich im besonderen zur Trennung des Molybdäns von den fixen Alkalien eignet, wurde von Smith[2] angegeben und später von Terwelp verbessert. Viel bequemer noch ist die von Exner zuerst benutzte Bestimmung des Molybdäns mittels Schnellelektrolyse. Die Trennung läßt sich in ca. 30 Minuten durchführen, und liefert sehr schöne Resultate. (Ueber die Ausführungsbedingungen vergl. Klassen und Fischer: Schnellelektrolyse.) Nach gründlichem Auswaschen bis zur Stromunterbrechung wurde der schwarzbraune, festhaftende Niederschlag in wenig heißer Salpetersäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand durch mäßiges Erhitzen in MoO_3 übergeführt. Die ganz geringe Blaufärbung, die wahrscheinlich auf einen schwachen Gehalt an Schwefelsäure zurückzuführen ist, beeinflußt nicht das Resultat. Da die Zusammensetzung des ursprünglichen, nicht oxydierten Niederschlages noch nicht untersucht worden war, versuchte ich dies auf folgende Weise zu tun: Der noch feuchte Nieder-

1. Interessant ist die bei längerer Benutzung der Porzellantiegel eintretende schöne Blaufärbung der Glasur des Tiegels, die jedoch durch so geringe Spuren eines niederen Oxyds hervorgerufen wird, daß eine Gewichtszunahme nicht zu konstatieren ist.

2. Journ. of the American chem. Society 23 S. 669.

schlag wurde in starker Ferrisulfatlösung gelöst und das gebildete Ferrosulfat mit Kaliumpermanganat titriert. Dabei fand ich bei Anwendung von 0,2349 g MoO_3 als Mittel von drei Versuchen einen Durchschnittsverbrauch von 43,3 ccm $^1/_{10}$ Permanganat. Der aus diesem Verbrauch theoretisch berechnete Wert[3] würde 0,2338 g MoO_3 sein. Wenn auch demgemäß dem Niederschlage nicht genau die oben angegebene Formel zukommt, so liegt sie jedenfalls nahe daran. Die Differenzen erklären sich daraus, daß die Methode zur Bestimmung nicht ganz exakt ist. Ist der Niederschlag, besonders am Rande, etwas trocken geworden, so löst er sich nur schwer in Ferrisulfat; ferner kann infolge der großen Oberfläche der Flüssigkeit zu leicht eine beträchtliche Oxydation des gebildeten Ferrosalzes zu Ferrisalz durch den Sauerstoff der Luft stattfinden. Immerhin ist die Methode genau genug, um mit ihr eine ungefähre Bestimmung von Molybdän schnell vorzunehmen. Viel leichter löst sich ja der Niederschlag in verdünntem Wasserstoffsuperoxyd, jedoch konnte leider hierauf keine maßanalytische Bestimmung gegründet werden, da sich das Wasserstoffsuperoxyd infolge der katalytischen Wirkung des Platins sofort zersetzt.

Eine andere Trennung des Molybdäns von den Alkalien beruht auf der Schwerlöslichkeit des Merkuromolybdats Hg_2MoO_4. Man versetzt die molybdänhaltige Lösung mit einer ganz schwachsauren Lösung von Merkuronitrat und fügt zu dem hellgelben Niederschlag zur Neutralisation der freien Salpetersäure etwas Quecksilberoxyd hinzu. Nach kurzem Erwärmen setzt sich der gelbbraune Niederschlag gut ab und wird nach dem Erkalten filtriert. Die Lehrbücher der quantitativen Analyse[4] schlagen nun vor, den größten

3. Für die Formel Mo_3O_5.

4. S. Treadwell, Lehrbuch d. analyt. Chemie u. Friedheim, Quantitative Analyse.

Teil des Niederschlages nach dem Trocknen vom Filter zu entfernen, den übrigbleibenden Teil in warmer Salpetersäure zu lösen, und im Porzellantiegel einzudampfen. Ich habe sehr gute Erfahrungen damit gemacht, daß ich den Niederschlag auf dem Filter trocknete und dann samt dem Filter veraschte. Dies geschah in einem größeren, glasierten Rosetiegel. Es wurde dadurch eine Sublimation von Molybdänsäure vermindert, und das Verbrennen des Filters machte infolge der Anwesenheit von Quecksilberoxyd keine Schwierigkeiten, wenn der Tiegel bedeckt war. Jedoch fällt das Resultat immer zu hoch aus, ein Uebelstand, auf den ich in der Literatur keinen Hinweis fand. Eine vollständige quantitative Trennung des Quecksilbers vom Molybdän ist nämlich meines Erachtens nach nicht möglich. Dazu liegen die Verflüchtigungstemperaturen des Quecksilbers und der Molybdänsäure viel zu nahe beisammen, als daß man bei guter Entfernung des ersteren nicht auch Verluste der zweiten befürchten müßte. Trotz stundenlangem, vorsichtigem Erhitzen und Umrühren mit dem Platindraht konnte ich stets bei Aufnahme des Rückstandes mit Kalilauge Spuren eines gelbroten Niederschlages wahrnehmen, die von zurückgebliebenem Quecksilberoxyd herrühren. Von großem Vorteil jedoch bei dieser Methode ist die vorzügliche, quantitative Trennung des Molybdäns von dem Alkali und die Bestimmung des letzteren im Filtrat.

An der relativ leichten Flüchtigkeit der Molybdänsäure scheiterten auch meine Versuche, das Molybdän mit Hilfe von Benzidinchlorhydrat zu bestimmen. Die Fällung mit Benzidinchlorhydrat, die von Knorre für das Wolfram angegeben hatte, ist, wenn man in der Kälte arbeitet, auch für Molybdän durchaus quantitativ. Das gebildete Benzidinmolybdat läßt sich aber nicht veraschen, da es bei schwachem Erwärmen sofort stark aufglimmt, wobei Molybdänsäure sublimiert; jedoch ist auch hier wieder die Bestimmung des Alkalis im Filtrat leicht zu bewerkstelligen und führt zu guten

Ergebnissen. Ich bringe deshalb hier die von mir angestellten Versuche, bemerke aber, daß ich über Methoden zur Molybdänbestimmung nach diesem Verfahren zurzeit noch arbeite. In einem Liter Wasser wurden 14,1362 g normales Natriummolybdat $Na_2MoO_4 - 2H_2O$ gelöst und je 20 ccm davon = 0,2827 g mit 50 ccm Benzidinchlorhydratlösung (rein) versetzt, die im Liter ca. 18 g enthielt. Gleich der erste Tropfen bewirkte eine hellgelbe Fällung. Da jedoch nach vollständigem Zusatz die überstehende Flüssigkeit trübe war, wurde auf ca. 40° erwärmt, wobei sich der Niederschlag sehr gut zu Boden setzte. Nach fünfstündigem Stehen in der Kälte wurde er filtriert und bei 140° getrocknet. Dann wurde er samt Filter in einen Rosetiegel (s. S. 16) gebracht und verascht. Das Filtrat wurde in dünner Porzellanschale eingedampft und das überschüssige Benzidinchlorhydrat durch schwaches Glühen entfernt. (Das überschüssige Benzidinchlorhydrat kann auch vor dem Eindampfen durch Schwefelsäure ausgefällt werden.) Das Alkali wird dann als Sulfat bestimmt. Die geringen Spuren von Benzidin, die noch vorhanden sein können, verflüchten sich leicht beim Glühen. Im folgenden die Analysenzahlen:

	Gef. MoO_3	Gef. in % MoO_3	berech. % MoO_3
1.	0,1670	59,07	59,47
2.	0,1657	58,61	59,47
3.	0,1672	59,15	59,47
4.	0,1665	58,89	59,47

	Gef. Na_2SO_4	Gef. in % Na_2O	berech. % Na_2O
1.	0,1671	25,82	25,65
2.	—	—	—
3.	0,1670	25,80	25,65
4.	0,1668	25,77	25,65

Die Bestimmung des Ammoniaks geschah in der üblichen Weise durch Destillation mit Natronlauge (wobei zur Ver-

meidung des Stoßens einige Zinkgranalien zugesetzt wurden). Auffangen in $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure und Zurücktitrieren des Ueberschusses von Schwefelsäure durch Kalilauge mit Methylorange als Indikator. Sämtliche bei der Destillation verwendeten Glassachen waren aus bestem Jenenser Glas, um eine Abgabe von Alkali möglichst zu verhindern.

Die Bestimmung des fixen Alkalis führte ich teils durch Eindampfen der bei der elektrochemischen Methode erhaltenen Mutterlauge, teils durch Verarbeiten des Filtrats von Quecksilbermolybdatniederschlägen aus. Das Eindampfen nimmt hierbei infolge der großen Flüssigkeitsmenge sehr geraume Zeit in Anspruch. Viel bequemer ist die zweite Bestimmung, bei der ich mich auch etwas abweichend von den Vorschriften verhalten habe. Das Quecksilber wurde statt mit Schwefelwasserstoff mit Salzsäure ausgefällt, da es ja fast ganz in der einwertigen Form vorlag. Dann wurde erwärmt und vom Quecksilberchlorür filtriert. Das Filtrat wurde eingedampft und das Natrium in das Sulfat übergeführt. Die geringen Spuren von Quecksilberchlorid und etwa gelöstem Chlorür lassen sich dann leicht durch Erhitzen vertreiben.

Auch auf die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wurde die möglichste Sorgfalt gelegt, da gerade in diesem Punkte meine Resultate von denen Muthmanns bedeutend abweichen.

Schon Bärwald schlug vor, das Wasserstoffsuperoxyd, das sich beim Auflösen der erhaltenen Kristalle in verdünnter Schwefelsäure bildet, durch Titration mit Kaliumpermanganat zu bestimmen, wobei die gelbe Farbe durch farblos in rosa übergeht, entsprechend der Gleichung:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2.$$

Muthmann, der diese Methode nachgeprüft hat, wandte sie ebenfalls an, neben der jodometrischen Kontrolle durch Auffangen des mit Salzsäure entwickelten Chlors in Jodkalium-

lösung. An und für sich ist gegen die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs durch Kaliumpermanganat nichts einzuwenden, nur muß man in Betracht ziehen, daß sich das Wasserstoffsuperoxyd infolge der katalytischen Wirkung der Molybdänsäure zersetzt, ein Fehler, den die genannten Autoren nicht bemerkt haben. Als Beleg dafür gebe ich die von mir angestellte Versuchsreihe an. Zu 10 ccm einer Ammoniummolybdatlösung, die im Liter 6,2 g enthielt, wurden Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure gesetzt und gleich darauf mit $^1/_{10}$ n-Permanganat titriert (10 ccm H_2O_2 entsprachen 11,05 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$).

H_2O_2 in ccm	Verbrauch an ccm 1/10 $KMnO_4$	Sollverb.	Differenz
5	5,50	5,50	—
10	11,05	11,05	—
15	16,45	16,55	0,10
30	32,90	33,15	0,25
40	43,60	44,20	0,60
50	54,30	55,25	0,95
60	64,60	66,30	1,70
106	115,10	117,15	2,05

Wenig bemerkbar wird dieser Fehler bei geringem Gehalt an aktivem Sauerstoff und schnellem Titrieren. Sehr starke Schwankungen erhält man jedoch bei den höherprozentigen Salzen, wenn man schnell oder langsam titriert. Es wurde deswegen so verfahren, daß das Produkt in überschüssiger, angesäuerter Permanganatlösung gelöst und der Ueberschuß mit Mohrschem Salz oder Oxalsäure zurücktitriert wurde. Die sich durch Einwirkung des Salzes auf das Permanganat bildende Lösung geht von der Farbe des Permanganats allmählich in ein klares weinrot über. Diese Farbe ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß sich ein Mangansesquioxydmolybdat als Zwischenprodukt bildet, und zwar durch Reduktion der Uebermangansäure durch das

Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart der Molybdänsäure. Sie gleicht der durch Mangansuperoxyd und saures Kaliumoxalat hervorgerufenen Farbe, in welchem Falle die Oxalsäure auch reduzierend wirkt. Ein Verblassen der weinroten Farbe, das bei letzterer Reaktion eintritt, ist bei ersterer nicht wahrzunehmen. Der Vorgang läßt sich vielleicht auf folgende Weise erklären: Die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung kann man in zwei Phasen zerlegen:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Mn_2(SO_4)_3 + 9H_2O + 9O.$$

Das als vorübergehend anzunehmende Mangansesquioxydsulfat zerfällt sofort mit Wasser:

$$Mn_2(SO_4)_3 + H_2O = 2MnSO_4 + H_2SO_4 + O.$$

Bei Anwesenheit von Molybdänsäure würde dementsprechend anzunehmen sein:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 4H_2MoO_4 = K_2MoO_4 + Mn_2(MoO_4)_3 + 9H_2O + 9O.$$

Dieses Mangansesquioxydmolybdat scheint beständiger zu sein, da die Farbe der Lösung auch nach längerem Stehen an Intensität kaum verliert. Mit einem Ueberschuß von Wasserstoffsuperoxyd wird es zu Manganosalz reduziert:

$$Mn_2(MoO_4)_3 + H_2O_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 3H_2MoO_4 + O_2.$$

Dasselbe ist der Fall durch Ferrosulfat oder Oxalsäure:

$$Mn_2(MoO_4)_3 + 2FeSO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2MoO_4.$$

$$Mn_2(MoO_4)_3 + H_2C_2O_4 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 3H_2MoO + 2CO_2.$$

Bemerkenswert bei dieser Reaktion ist noch, daß sich bei größerem Ueberschuß von Permanganat gelegentlich Braun-

stein ausscheidet, auch in saurer Lösung. Dies dürfte auf eine Zwischenreaktion von Kaliumpermanganat und Mangansesquioxydmolybdat zurückzuführen sein:

$$6KMnO_4 + Mn_2(MoO_4)_3 + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 8MnO_2 + 3H_2MoO_4 + 4O_2.$$

Auf Grund der oben angestellten Betrachtungen kann man daher eine gasvolumetrische Bestimmung des aktiven Sauerstoffs im Wagner-Knoopschen Azotometer nur vornehmen, wenn man annimmt, daß die Reduktion nur bis zum Sesquioxyd geht und dieses durchaus beständig ist. Versuche in dieser Hinsicht haben bewiesen, daß dies nicht der Fall ist. Stets wichen die Resultate voneinander ab, wie folgendes Beispiel zeigt:

Subst.	t°	p	abgel. Vol.	% aktiver O
0,3544	17,5	754	47,1	8,36
0,3320	19,5	749	43,5	8,40
0,3623	21,0	749	48,7	8,54
0,2914	19,0	749	40,0	8,80
0,3343	20,0	733	43,6	8,15
0,2926	20,0	749	43,0	9,38

Es folgt daraus, daß man die Titrationen nicht zu lange ausdehnen darf, da eine eventuelle Zersetzung des Mangansesquimolybdats zu einem Verlust an aktivem Sauerstoff, d. h. zu einem zu hohen Ausfall der Resultate führt (Beispiel s. u.). Löst man die Substanz in der nahezu berechneten Menge von Permanganat und titriert mit diesem dann schnell zu Ende, so ist die durch die katalytische Einwirkung der Molybdänsäure bewirkte Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds unmerklich. Die Resultate aber weichen nur um wenige hundertstel Prozente von denen ab, die man erhält, wenn man in überschüssigem Permanganat löst und den Ueberschuß bald zurücktitriert (Beispiel s. u.). Die nach obiger Methode erhaltenen Resultate zeigen untereinander stets sehr gute

Uebereinstimmung, während die von Muthmann erhaltenen Werte bis 0,25% voneinander abweichen.

Eine zweite Bestimmung des aktiven Sauerstoffs beruht auf der Umsetzung von Wasserstoffsuperoxyd mit Jodkalium und Salzsäure. Das in Freiheit gesetzte Jod, gemäß der Gleichung:

$$2KJ + 2HCl + H_2O_2 = J_2 + 2KCl + 2H_2O,$$

das sich in überschüssigem Jodkalium löst, wird mit Thiosulfat titriert. Freilich nimmt die Reaktion eine ziemliche Zeit in Anspruch, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Mengenverhältnisse: 300 ccm H_2O, 2 g KJ, 30 ccm HCl (25%), 10 ccm H_2O_2 (50 ccm einer ca. 3prozentigen Lösung wurden auf 500 ccm verdünnt).

Dauer d. Reakt. in Min.	Verbr. an 1/10 Thios.	Verbr. an 1/10 $KMnO_4$
15	11,05	14,1
30	13,10	14,1
45	13,30	14,1
60	13,70	14,1
75	13,95	14,1
90	14,10	14,1
120	14,05	14,1

Nach ca. $1^1/_2$ Stunden wäre also die Reaktion als beendet anzusehen. Zu viel höherer Reaktionsgeschwindigkeit gelangt man unter Zusatz eines Katalysators z. B. von Molybdänsäure (ca. 0,25 g):

Dauer d. Reakt. in Min.	Verbr. an 1/10 Thios.	Verbr. an 1/10 $KMnO_4$
15	14,00	14,0
30	13,95	14,0
45	13,95	14,0
60	13,90	14,0
90	14,05	14,0

Wie aus Obenstehendem folgt, eignet sich die Methode sehr gut zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in den Verbindungen des Molybdäns mit Wasserstoffsuperoxyd. Man fügt die zu untersuchende Substanz in mit Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung und läßt ca. $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde stehen. Das ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfat titriert. Freilich ist Bedingung dabei, daß man in der Kälte arbeitet und nicht zu lange stehen läßt; eine Reduktion der Molybdänsäure durch das Jodkalium unter Ausscheidung von Jod ist dann nicht zu befürchten. [In der Wärme geht folgende Reaktion vor sich:

$$MoO_3 + 2KJ + 2HCl = MoO_2J + H_2O + J + 2KCl.]$$

Als Beweis für die Richtigkeit der von mir angegebenen Methoden zur Bestimmung des aktiven Sauerstoff folgt hier ihre Anwendung auf zwei verschiedene Salze:

a) Subst.-menge	Verbr. an 1/10 $KMnO_4$	%-Geh. akt. O	Bemerkungen
0,3913	23,9	4,88	ohne vorher. Zusatz von $KMnO_4$
0,3508	21,65	4,94	
0,4584	29,65	5,17	in 27 bezw. 19 ccm 1/10 $KMnO_4$ vorher gelöst
0,3262	20,85	5,11	
0,2418	15,6	5,16	im Ueberschuß von $KMnO_4$ gelöst und mit $FeSO_4$ zurücktitriert
0,2253	14,45	5,13	
0,3170	20,45	5,16	
	Verbrauch an 1/10 Thios.		
0 2392	15,2	5,08	nach $^1/_2$ Std. titriert
0,2805	17,9	5,11	
b)	Verbr. an 1/10 $KMnO_4$		
0,1633	15,9	7,79	ohne vorher. Zusatz von $KMnO_4$ langsam titriert
0,1886	18,4	7,80	
0,2507	23,5	7,50	
0,2961	29,45	7,96	ohne vorher. Zusatz von $KMnO_4$ schnell titriert
0,2664	27,1	8,14	
0,2291	22,75	7,94	

Subst.-menge	Verbr. an 1/10 $KMnO_4$	%-Geh. akt. O	Bemerkungen
0,2538	26,05	8,21	im Ueberschuß von $KMnO_4$ gelöst und mit $FeSO_4$ zurücktitriert
0,2061	21,1	8,19	
0,1686	17,3	8,21	
0,2191	23,15	8,45	Im Ueberschuß von $KMnO_4$ gelöst, vor dem Zurücktitrieren 10 Stunden stehen gelassen
0,2188	23,15	8,46	
	Verbrauch an 1/10 Thios.		
0,2595	26,6	8,20	—

Das Wasser wurde in den Ammoniumsalzen als Differenz zu 100 bestimmt, in den fixen Alkalisalzen durch Erhitzen bis zum Schmelzen und Erkaltenlassen im Exsikkator. Verluste an Molybdat sind nicht zu befürchten, da dieses glühbeständig ist.

II.

Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Ammoniumparamolybdat.

Als Ausgangsmaterial wurde Ammoniumparamolybdat benutzt, das von der Firma Kahlbaum in guter Reinheit geliefert wurde. Das Salz, dem die meisten Autoren die Formel $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ geben, wurde außerdem nochmals aus Wasser umkristallisiert. Die Analyse ergab als Mittelwert aus sechs Bestimmungen:

Ber.: $(NH_4)_2O$ 12,63; MoO_3 81,52; H_2O 5,85.
Gef.: $(NH_4)_2O$ 12,70; MoO_3 81,52; H_2O 5,81.

Zur Bereitung des Wasserstoffsuperoxyds diente das von Merck-Darmstadt bezogene Perhydrol, das keinerlei Verunreinigungen des käuflichen 3prozentigen Wasserstoffsuperoxyd aufweist und auch sonst als durchaus rein anzusprechen ist. Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Ammoniumparamolybdat habe ich von folgenden vier Gesichtspunkten aus betrachtet: Welche Zusammensetzung haben die entstandenen Produkte, wenn man

a) die Menge des Wasserstoffsuperoxyds ändert,
b) die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds ändert,
c) die Einwirkung in schwefelsaurer Lösung vor sich gehen läßt,
d) die Lösung mit Alkohol versetzt?

a) Aenderung der Menge des Wasserstoffsuperoxyds.

Schon Werther[5] beobachtete, daß man bei Hinzufügen von wenig Wasserstoffsuperoxyd zu einer angesäuerten Lösung von Ammoniumparamolybdat eine gelbe Färbung erhält, die sehr charakteristisch und beständig ist und sowohl zur Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd wie auch auf Molybdänsäure benutzt werden kann, — es genügt also schon wenig Wasserstoffsuperoxyd, um eine intensive Farbe hervorzurefen. Die späteren Autoren, die sich mit der Herstellung der entstehenden Körper beschäftigen, tragen das Ammoniumparamolybdat in überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd ein, ohne jedoch irgendein Maß für den nach ihrer Meinung angeblich vorhandenen Ueberschuß zu geben. Ich habe daher vorgezogen, die hinzuzufügende Menge Wasserstoffsuperoxyd auf die im Ammoniumparamolybdat enthaltene Molybdänsäure zu beziehen. Es würde also z. B. $MoO_3 : 3H_2O_2$ bedeuten, daß bei Anwendung von 20 g Ammoniumparamolybdat 11,5 g 100proz. H_2O_2 oder 38,5 g 30 proz. benutzt wurden (20 g Ammoniumparamolybdat mit einem Gehalt von 81,52% MoO_3 enthalten 16,3 g MoO_3. Dementsprechend ergibt sich das Wasserstoffsuperoxyd aus der Proportion $144 : 3 \times 34 = 16,3 : y$).

Zum Lösen der Substanz wurde zunächst eine 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung verwandt, die man durch Verdünnen eines Teils des Merckschen Perhydrols mit 9 Teilen Wasser erhält. Damit gelang es noch, Ammoniumparamolybdat in der Kälte bis zum Verhältnis $MoO_3 : {}^1/_8 H_2O_2$ in Lösung zu bringen (d. h. 20 g in 16 ccm zu lösen). Die erhaltenen Lösungen, die in den Verhältnissen

$MoO_3 : 1H_2O_2$; $MoO_3 : {}^1/_2 H_2O_2$; $MoO_3 : {}^1/_4 H_2O_2$; $MoO_3 : {}^1/_8 H_2O_2$

dargestellt wurden, zeigten alle den gleichen Farbenton, ein

5. Journ. prakt. Chemie 83 S. 195.

schönes Goldgelb. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden aus der Flüssigkeit herausgehoben, zwischen Filtrierpapier getrocknet und nach dem Trocknen analysiert. Sie sind sehr luftbeständig.

1. $MoO_3 : 1H_2O_2$.

Nach zweimonatlichem Stehen begannen sich am Rande der Schale Krusten auszuscheiden, am Boden zusammenhängende, gelbe Kristalle. Die Kristalle waren sehr gut ausgebildet und zeigten stark spiegelnde Flächen, ohne eine Spaltrichtung zu besitzen. Ihre Analyse führte zu der Formel:

$$9(NH_4)_2O.21MoO_3.5O + 17H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	12,03	12,08	12,12
MoO_3	77,60	77,47	77,47
O	2,05	2,05	2,07
H_2O	8,32	8,40	8,34

2. $MoO_3 : {}^1/_2H_2O_2$.

Nach 5 Wochen hatten sich große, bis 1 cm lange Kristalle gebildet. Ein Teil hatte sich den Wänden der Schale anschmiegend als anscheinend einziger Kristall ausgeschieden. Die Enden dieser Masse, die durchsichtig, wenn auch mit Sprüngen versehen war, zeigten sehr gute, kristallographische Ausbildung. Die Analyse führte zu derselben Formel wie unter 1.

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	12,03	12,07	12,10
MoO_3	77,60	77,62	77,56
O	2,05	2,01	2,03
H_2O	8,32	8,30	8,31

3. $MoO_3 : {}^1/_4H_2O_2$.

Nach 14 Tagen schieden sich die ersten kleinen, gelben Kristalle aus, die nach weiteren 3 Tagen sich bedeutend

vergrößert hatten. Die Analyse führte zu derselben Formel wie unter 1.

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	12,03	12,03	12,04
MoO_3	77,60	77,65	77,60
O	2,05	1,96	2,00
H_2O	8,32	8,39	8,36

4. $MoO_3 : {}^1/_8H_2O_2$.

Nach 5 Tagen schieden sich sehr gut ausgebildete Kristalle aus; die Analyse führte zu der Formel:

$$9(NH_4)_2O.21MoO_3.3O + 19H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	12,07	12,10	12,12
MoO_3	77,88	77,98	77,95
O	1,23	1,19	1,15
H_2O	8,82	8,73	8,78

Es folge noch die Analyse eines Salzes, bei dem ich zur Darstellung nur 2proz. Wasserstoffsuperoxyd im Verhältnis $MoO_3 : {}^1/_8H_2O_2$ anwandte. Aus der Analyse berechnete sich die Formel zu:

$$18(NH_4)_2O.42MoO_3.5O + 37H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	12,12	12,11	12,11
MoO_3	78,22	78,16	78,15
O	1,04	1,06	1,06
H_2O	8,62	8,67	8,68

Man kann also hier einen deutlichen Abfall des aktiven Sauerstoffs mit abnehmender Menge des Wasserstoffsuperoxyds konstatieren.

Mit 5proz. Wasserstoffsuperoxyd kann man Ammonium-

paramolybdat bis zum Verhältnis $MoO_3 : {}^1/_4H_2O_2$ in Lösung bringen. Es bildeten sich ebenfalls wieder sehr schöne, gelbe Kristalle, die aber einen etwas höheren Sauerstoffgehalt wie die vorigen besaßen und in der Zusammensetzung kaum von einander abwichen, wie ja auch die Abweichungen bei dem 3proz. Wasserstoffsuperoxyd erst beim Verhältnis $MoO_3 : {}^1/_8H_2O_2$ deutlich sichtbar werden. Die Analyse ergab die Formel:

$$12(NH_4)_2O.28MoO_3.7O + 24H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden beim Verhältnis		
		$MoO_3 : 1H_2O_2$:	$^1/_2H_2O_2$:	$^1/_4H_2O_2$:
$(NH_4)_2O$	12,03	12,09	12,04	12,05
MoO_3	77,51	77,44	77,49	77,52
O	2,15	2,16	2,18	2,11
H_2O	8,31	8,31	8,29	8,32

Die vorstehenden Reihen zeigen also deutlich, daß die Menge des anzuwendenden Wasserstoffsuperoxyds eine hervorragende Rolle spielt, und daß z. B. Bärwald sicher nicht einen Ueberschuß davon anwandte, da er nur 1,47 % aktiven Sauerstoff fand. Ein Ueberschuß von Wasserstoffsuperoxyd konnte bei 3%igem erst bei dem Verhältnis von $MoO_3 : 1H_2O_2$ angenommen werden. Ich habe deshalb auch bei den folgenden Versuchen dieses Verhältnis im allgemeinen eingehalten, zur Kontrolle aber hin und wieder den Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd gesteigert. Entsprechende Bemerkungen sind dann eingefügt.

b) Aenderung der Konzentration des Wasserstoffsuperoxyd.

Wenn man den Gehalt an aktivem Sauerstoff der mit 3- und 5proz. Wasserstoffsuperoxyd im Verhältnis $MoO_3 : 1H_2O_2$ erhaltenen Kristalle vergleicht, so sieht man, daß die Konzentration kaum einen Unterschied ausmacht. Jedenfalls

sind die Differenzen nicht so sehr bedeutend. Deutlicher jedoch wird dieser Einfluß, wenn man die Konzentration noch weiter steigert. Bei der Herstellung der Kristalle verfuhr ich so, daß ich verschiedene Fraktionen von Kristallen aus der Lösung nacheinander heraushob und den Rest weiter kristallisieren ließ. Diese Fraktionen sind mit römischen Ziffern bezeichnet. Die Kristalle wurden, nachdem sie lufttrocken geworden waren, analysiert.

1. 8proz. Wasserstoffsuperoxyd.

Nach 10 Tagen schieden sich die ersten goldgelben Kristalel aus. Ihre Zusammensetzung näherte sich der von Muthmann angegebenen Formel:

$$3(NH_4)_2O.7MoO_3.2O + 6H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
$(NH_4)_2O$	11,97	12,01	12,06	12,03	12,04
MoO_3	77,30	77,45	77,43	77,39	77,49
O	2,45	2,26	2,20	2,15	2,16
H_2O	8,28	—	—	—	—

2. 10proz. Wasserstoffsuperoxyd.

Beim Auflösen des Ammoniumparamolybdats trat hier bereits eine bedeutende Temperaturerhöhung auf. Schon am nächsten Tage hatten sich kleine, aber sehr gut ausgebildete rotgelbe Kristalle ausgeschieden, allerdings nur in geringer Menge. Aus der Analyse berechnete sich die Formel zu:

$$9(NH_4)_2O.21MoO_3.23O + 35H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
		I.
$(NH_4)_2O$	10,44	10,41
MoO_3	67,33	67,19
O	8,19	8,10
H_2O	14,04	14,30

Aus der Mutterlauge schieden sich wieder die gelben Kristalle ab:

	Gefunden:				
	II.	III.	IV.	V.	VI.
$(NH_4)_2O$	11,90	11,99	—	—	—
MoO_3	77,35	77,33	—	—	—
O	2,33	2,35	2,26	2,27	2,24
H_2O	8,42	8,33	—	—	—

Es tritt also hier zum ersten Male die bereits von Muthmann angegebene, aber seither nicht wieder gefundene[6] rotgelbe Modifikation auf.

3. 12proz. Wasserstoffsuperoxyd.

Die hier ausgeschiedene Menge von rotgelben Kristallen ist größer als bei 10proz. Wasserstoffsuperoxyd, jedoch auch noch nicht sehr bedeutend. Ihre Zusammensetzung ist aber dieselbe.

	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
$(NH_4)_2O$	10,41	—	—	—	—
MoO_3	67,23	—	—	—	—
O	8,21	2,39	2,27	2,28	2,21
H_2O	14,15	—	—	—	—

4. 14—30proz. Wasserstoffsuperoxyd.

Es findet eine ständige Vermehrung der rotgelben Kristalle statt. Da aber bei weiterer Steigerung der Konzentration das Ammoniummolybdat sich unter immer stärkerem Erwärmen löst, wobei größere Verluste an Wasserstoffsuperoxyd durch Zersetzung eintreten, sind die folgenden Versuche, mit der doppelten Menge, also $MoO_3 : 2H_2O_2$ angestellt. Man gelangt wieder zu den unter 2. angeführten

6. Vgl. Friedheim, Zeitschr. f. anorg. Chemie 24 Anm. S. 65.

Kristallen. Daß eine weitere Steigerung der Menge des Wasserstoffsuperoxyds auch bei 30proz. kein Einfluß mehr auf die Zusammensetzung des Salzes ausübte, zeigen die beiden folgenden Analysen:

	Gefunden:			
	$MoO_3 : 3H_2O_2$		$MoO_3 : 4H_2O_2$	
$(NH_4)_2O$	10,36	10,52	10,39	10,16
MoO_3	67,21	—	67,63	67,64
O	8,26	8,23	8,21	8,19
H_2O	—	—	—	—

Aus dem Vorangehenden folgt, daß man mit Hilfe des im Chemikalienhandel erhältlichen 30proz. Wasserstoffsuperoxyd zu keinem höheren Gehalt an aktivem Sauerstoff gelangt, als wenn man 10proz. anwendet; aber die erhaltenen Mengen der sauerstoffreicheren Kristalle sind im ersteren Falle bedeutend größer. Um auch die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyd in höheren Konzentrationen auf das Ammoniumparamolybdat zu untersuchen, wurden 20 g der Substanz in ca. 40 g Wasserstoffsuperoxyd ($MoO_3 : 3H_2O_2$) gelöst und einer Kältemischung von Eis und Kochsalz überlassen; da das Wasserstoffsuperoxyd erst bei ca. — 30° erstarrt, schied sich anfangs nur schwach gelb gefärbtes Eis aus. Dieses wurde herausgehoben, und die übrig bleibende, ölige, rotgelbe Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur dem Kristallisieren überlassen. Nach kurzer Zeit trat ein sehr intensiver Geruch nach Stickoxyden auf, ein Geruch, der an den des Ammoniumpersulfats erinnerte, und dementsprechend auch von der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyd auf die Basis des Salzes herrühren mußte. Nach sechstägigem Stehen schied sich zunächst wenig eines rotgelben, amorphen Produktes aus, darauf kleine, rotgelbe Kristalle. Die Analyse führte zu der Formel:

$9(NH_4)_2O.21MoO_3.28O + 28H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	10,54	10,50	10,59
MoO_3	68,02	68,03	68,04
O	10,09	10,27	10,25
H_2O	11,35	—	—

Nach weiteren zwei Tagen schieden sich wieder rotgelbe Kristalle aus. Die Analyse ergab die Formel:

$3(NH_4)_2O.7MoO_3.9O + 9^1/_2H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	10,56	10,58	—
MoO_3	68,14	68,15	68,08
O	9,73	9,72	9,72
H_2O	11,57	11,55	—

Nach 8 Tagen wurden wieder rotgelbe Kristalle herausgehoben. Die Analyse führte zu der Formel:

$3(NH_4)_2O.7MoO_3.8O + 11H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	10,48	10,45	—
MoO_3	67,63	67,80	67,78
O	8,59	8,47	8,48
H_2O	13,30	13,27	—

Die Kristalle hatten, obwohl sie ganz trocken waren, einen starken Geruch nach Stickoxyden. Die letzten Reste der Mutterlauge, die man stehen ließ, ergaben nach 8 Tagen eine hellgelbe, kristallartige Masse, die ein bedeutend größeres Volumen als die ursprüngliche Flüssigkeit einnahm. Die Bestimmung ergab 6,63% aktiven Sauerstoff.

Es folgt also hieraus, daß, falls man höher als 30proz. Wasserstoffsuperoxyd anwendet, man tatsächlich auch den Gehalt an aktivem Sauerstoff über 8,2% steigern kann. Auffallend ist es jedoch, daß es mir auf diese Weise nicht gelang, Kristalle herzustellen, deren Gehalt an aktivem Sauerstoff über 2,5% und unter 8% lag.

c) Fällung der mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten Paramolybdatlösung mit Alkohol.

Schon Péchard[7] bemerkte, daß eine Auflösung von „Ammoniumpermolybdat mit Alkohol versetzt sich in zwei sehr deutliche Schichten trennt, eine untere, die durch die konzentrierte Lösung des Salzes in Alkohol und eine obere, die ungefärbt von verdünntem Alkohol und Wasser gebildet wird.“ Die übersättigte alkoholische Lösung, von der man dekantiert, kann durch Reiben mit dem Glasstabe in eine kristallinische Masse verwandelt werden. Leider beschränkte Péchard sich nur auf die Feststellung dieser Tatsache, ohne diese Masse selbst einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Diese Fällungen von Lösungen mit Alkohol habe ich ebenfalls näher studiert, da man auf diese Weise zu einer Fülle neuer Verbindungen kommt. Im besonderen gelang es, damit einige mit den vorigen analoge Verbindungen herzustellen, deren Gehalt an aktivem Sauerstoff zwischen 2,5 und 8% lag, und ferner noch höherprozentige Sauerstoffverbindungen zu erhalten, als die bereits beschriebenen. Ich teile die Fällungen mit Alkohol in zwei Teile, je nachdem Alkohol in geringer Menge oder in großem Ueberschuß zugesetzt wird.

1. Die durch Zusatz von wenig Alkohol erhaltenen Fällungen.

Zunächst gelang es mit Hilfe des Alkohols dieselben Kristalle herzustellen, die ich bereits durch Verdunstenlassen von Lösungen gewonnen hatte. Zu diesem Zwecke versetzte ich die betreffende Lösung allmählich mit ganz kleinen Portionen von absolutem Alkohol. Die zuerst entstehende milchigweiße Trübung verschwand beim Umrühren, und es begann langsam eine flimmernde Ausscheidung von goldgelben, kleinen Kriställchen, die man durch weiteren Zusatz

7. Annal. Chim. Phys. 1893, 28 S. 538—568.

von Alkohol vergrößern konnte. Durch Aenderung der Menge des hinzuzufügenden Wasserstoffsuperoxyd konnte man, wie auch in den früheren Fällen, den Gehalt an aktivem Sauerstoff modifizieren. Im folgenden gebe ich die Analysen der auf diese Weise dargestellten Kristalle, ohne jedoch hier eine Formulierung der Resultate vorzunehmen. Die Bezeichnung entspricht der auf Seite 26 angegebenen.

α. 2prozentiges Wasserstoffsuperoxyd.

	MoO_3: $^1/_4H_2O_2$	$^1/_8H_2O_2$
$(NH_4)_2O$	12,54 %	12,51 %
MoO_3	80,84	81,16
O	0,46	0,33
H_2O	6,16	6,10

β. $2^1/_2$prozentiges Wasserstoffsuperoxyd.

	MoO_3: 1	$^3/_4$	$^1/_2$	$^1/_4H_2O_2$
$(NH_4)_2O$	11,96 %	—	11,98	12,05 %
MoO_3	77,09	—	77,49	77,75
O	2,32	2,29	2,18	1,88
H_2O	8,63	—	8,35	8,32

	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}H_2O_2$
$(NH_4)_2O$	12,02	12,60	12,61	12,58 %
		MoO_3:		
MoO_3	78,01	81,11	81,39	81,49
O	1,13	0,31	0,13	0,08
H_2O	8,84	5,98	5,98	5,83

Die Farbe der erhaltenen Verbindungen geht von goldgelb über hellgelb in ein ganz schwaches Gelb über. Ihre Zusammensetzung nähert sich der des Ammoniumparamolybdat und gleicht ihr schließlich bis auf den ganz schwachen Sauerstoffgehalt durchaus.

γ. 3prozentiges Wasserstoffsuperoxyd.

	MoO_3: 1	1	$^3/_4$	$^1/_2H_2O_2$
$(NH_4)_2O$	11,96	11,98	12,06	12,10 %
MoO_3	77,25	77,21	77,72	77,81
O	2,50	2,41	2,07	1,71
H_2O	8,29	8,40	8,15	8,38

δ. 5prozentiges Wasserstoffsuperoxyd.

	MoO_3: $^1/_2H_2O_2$
$(NH_4)_2O$	11,95 %
MoO_3	77,22
O	2,39
H_2O	8,44

Kristalle lassen sich in den Fällen α—γ nur erzielen, wenn man das Verhältnis des Wasserstoffsuperoxyds zur Molybdänsäure gleich 1 oder kleiner als 1 macht. Sie erscheinen unter dem Mikroskop auch bei starker Vergrößerung durchaus einheitlich. Anders liegt dies bei Verwendung von noch höherprozentigem Wasserstoffsuperoxyd. Versetzt man bei diesen Konzentrationen die im Verhältnis $MoO_3 : 1H_2O_2$ hergestellten Lösungen sehr vorsichtig mit Alkohol, so beginnen sie sich zu trüben. Unter dem Mikroskop sind dann zwei Arten von Kristallen zu beobachten: Nadelförmige Kristalle und solche in der Form des Steinsalzwürfels. Es liegt also unzweifelhaft eine Mischung vor. Ich gebe im folgenden die Analysenzahlen (als Mittel aus 2 Analysen) für die erhaltenen Gemische, bemerke aber, daß sie keinen Anspruch auf absolute Richtigkeit haben können, da sich die Kristalle beim Stehen zersetzen:

	5	10	15	$20H_2O_2$
$(NH_4)_2O$	10,18	10,08	10,07	10,07 %
MoO_3	69,17	69,09	69,20	69,23
O	8,11	8,00	8,22	8,16
			(7,13)	(6,84)
H_2O	12,54	12,83	12,51	12,54

Die in Klammern beigefügten Zahlen geben die nach sechs Monaten erhaltenen Resultate für den aktiven Sauerstoff. Inwiefern die hier erhaltenen Kristalle mit den auf Seite 30 erhaltenen rotgelben identisch sind, habe ich nicht untersucht. Durch weitere Aenderung der Konzentrationen ist eine Erzielung von Kristallen nicht mehr möglich, auch konnte aus dem auf Seite 26 angeführten Grunde keine weitere Aenderung der Mengenverhältnisse vorgenommen werden.

2. Die durch Zusatz eines großen Ueberschusses von Alkohol erhaltenen Fällungen.

Anders wie unter 1. liegen die Verhältnisse, wenn man die Lösungen von Ammoniumparamolybdat in Wasserstoffsuperoxyd mit einem großen Ueberschuß von Alkohol versetzt. Die ausfallenden Produkte sind zunächst alle amorpher Natur und ändern ihre Farbe je nach den zu Grunde liegenden Verhältnissen von hellgelb bis rotgelb. Die erzielten Niederschläge wurden abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

α. 30prozentiges Wasserstoffsuperoxyd.

$MoO_3 : 4H_2O_2$

10 g Ammoniumparamolybdat wurden in 23,3 ccm 30prozentigem Wasserstoffsuperoxyd gelöst und die erhaltene Lösung mit 140 ccm absolutem Alkohol schnell unter Rühren versetzt. Es entstand eine hellgelbe amorphe Fällung, die sich bald absetzte. Die darüberstehende Flüssigkeit war goldgelb. Läßt man jedoch den Niederschlag in Berührung mit der Mutterlauge mindestens einen Tag stehen, so wandelt er sich in mikroskopisch kleine, sehr schön ausgebildete Kristalle von anscheinend regulärer Form um. Die Analyse führte zu der Formel

$(NH_4)_2O.2MoO_3.4O + 1H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	12,34	12,55	—
MoO_3	68,23	68,15	68,20
O	15,17	15,14	15,26
H_2O	4,26	4,10	—

Die goldgelben, flimmernden Kristalle sind im trocknen Zustande sehr beständig, in Berührung mit Wasser findet jedoch sofort Sauerstoffentwicklung statt. Im Porzellantiegel bei mäßiger Temperatur erwärmt zersetzen sie sich plötzlich unter Umhersprühen. Zur Bestimmung der Molybdänsäure durch Erhitzen verwandte ich deswegen einen hohen glasierten Rosetiegel und nur wenig Substanz. Zu denselben Kristallen gelangt man, wenn man statt des Verhältnisses $MoO_3 : 4H_2O_2$ das Verhältnis 1 : 3 nimmt. Die Analyse ergab:

	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	12,37	12,49
MoO_3	68,22	68,12
O	15,14	15,27
H_2O	4,27	4,32

Unter diese Verhältnisse zu gehen, um zu denselben Kristallen zu gelangen, ist praktisch ausgeschlossen. Der Grenzwert, bei dem sie noch zu erhalten wären, wäre das Verhältnis $MoO_3 : 2H_2O_2$, wobei aber durch die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyd unzweifelhaft andere Verhältnisse eintreten würden. Ebenso spielt die Konzentration des letzteren eine bedeutende Rolle, wie später folgt.

$MoO_3 : 3H_2O_2.$

Das durch Fällung erhaltene zitronengelbe Pulver wird sofort abgesaugt und getrocknet (I). Es ist sehr zersetzlich wie die nach 6 Monaten wiederholte Analyse (II) beweist:

	Berechnet:	Gefunden: I.		II.	
$(NH_4)_2O$	12,35	—		13,33	13,39
MoO_3	67,82	67,69		76,15	76,28
O	13,75	—		4,19	—
H_2O	—	—		—	—

Jedoch stehen auch hier Base und Säure im Verhältnis 1 : 2.

$$MoO_3 : 1H_2O_2$$

Am Boden des Gefäßes scheidet sich eine rotgelbe Flüssigkeit ab, die allmählich erstarrt. Nach mehrfachem Auswaschen mit Alkohol wird sie getrocknet und gepulvert. Die Analyse führte zu der Formel:

$$9(NH_4)_2O.21MoO_3.13O + 28H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	11,15	11,25	—
MoO_3	71,90	71,83	71,77
O	4,95	5,11	—
H_2O	12,00	—	—

β. 20prozentiges Wasserstoffsuperoxyd.

$$MoO_3 : 3H_2O_2.$$

Es scheidet sich wiederum ein hellgelbes amorphes Produkt ab. Dieses ist erst nach einer Woche kristallin geworden. Die Analyse ergab:

	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	12,50	—
MoO_3	68,36	68,32
O	15,18	15,19
H_2O	3,96	—

Für das noch nicht kristallisierte hellgelbe, zersetzliche Produkt ergab sich die Formel

$3(NH_4)_2O.6MoO_3.10O + 5H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	12,30	12,39	12,54
MoO_3	68,02	68,01	67,93
O	12,61	12,65	—
H_2O	7,07	—	—

Unterhalb dieser Konzentration bin ich nicht mehr zu den oben angeführten Kristallen gelangt. Vielleicht würde dies der Fall sein, wenn man die gefällten hellgelben Niederschläge lange genug in Berührung mit der Mutterlauge stehen läßt. Durch weitere Aenderung der Mengenverhältnisse gelangt man auch hier zu Produkten, bei denen Base und Säure nicht wie oben im Verhältnis 1 : 2, sondern im Verhältnis 3 : 7 stehen, also wie im Ausgangsmaterial.

$MoO_3 : 2H_2O_2.$

Ueber der am Boden abgeschiedenen weißgelben amorphen Masse hatte sich ein feines Kristallmehl gebildet, das von der ersteren leicht zu trennen war. Die Analyse führte zu der Formel:

$12(HN_4)_2O.28MoO_3.29O + 34H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:	
$(HN_4)_2O$	10,90	11,01	10,75
MoO_3	70,32	70,24	70,19
O	8,06	8,08	—
H_2O	10,72	—	—

$MoO_3 : 1H_2O_2.$

Am Boden des Gefäßes scheidet sich nach dem Alkoholzusatz eine rotgelbe Flüssigkeit ab, die nach dem Erstarren mehrfach mit Alkohol ausgewaschen wird. Die Analyse ergibt die Formel:

$3(NH_4)_2O.7MoO_3.6O + 9H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	10,98	10,98	11,00
MoO_3	70,88	71,22	71,16
O	6,75	6,65	—
H_2O	11,39	—	—

γ. 10prozentiges Wasserstoffsuperoxyd.

$MoO_3 : 3H_2O_2$.

Die zunächst klare Lösung trübt sich bei Alkoholzusatz nach wenigen Minuten und läßt einen hellgelben amorphen Niederschlag fallen, der sich leicht zersetzt (s. u.). Auch nach längerem Stehen ist nur ein verschwindend kleiner Teil in Kristallform übergegangen. Die Analyse des Produktes zeigt, daß Base und Säure im Verhältnis 1 : 2 stehen:

	Gefunden:	nach 6 Monaten:	
$(NH_4)_2O$	12,20	12,33	—
MoO_3	67,76	70,09	70,03
O	14,55	10,37	—
H_2O	—	—	—

$MoO_3 : 1H_2O_2$.

Es bildet sich ein rotgelber Niederschlag, der die Zusammensetzung hat:

$3(NH_4)_2O.7MoO_3.5O + 7^1/_3H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	11,35	11,16	11,13
MoO_3	73,24	73,22	73,19
O	5,82	5,60	—
H_2O	9,59	—	—

δ. 5prozentiges Wasserstoffsuperoxyd.

$MoO_3 : 3H_2O_2$.

96 ccm 5prozentiges H_2O_2, die 17,5 g Ammoniumparamolybdat enthalten, werden unter Rühren mit 250 ccm Alkohol versetzt. Eine Fällung ist zunächst nicht zu beobachten. Am nächsten Tage haben sich am Boden des Becherglases ganz wenig glitzernde Kristalle abgesetzt, die sich nach 6tägigem Stehen bedeutend vermehrt haben. Die Analyse führt zu der Formel:

$3(NH_4)_2O.7MoO_3.2O + 6H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	11,97	12,06	11,86
MoO_3	77,30	77,15	77,20
O	2,45	2,52	2,65
H_2O	8,28	—	—

Man erhält also dieselben Kristalle, wie sie bereits auf Seite 30 und 36 beschrieben worden sind.

$MoO_3 : ca.\ 2H_2O_2$.

Aus der gelben Lösung fällt zunächst mit Alkohol ein zitronengelbes Pulver (I) und später ein rotgelbes Produkt (II), die sich beide gut trennen lassen.

I zersetzt sich sehr leicht. Bei ihm stehen Base und Säure im Verhältnis 1 : 2.

	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	12,37	12,42
MoO_3	69,29	69,02
O	14,63(?)	—
H_2O	—	—

Dem rotgelben Produkt II kommt die Formel

$9(NH_4)_2O.21MoO_3.26O + 21H_2O$

zu.

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	10,82	10,76	—
MoO_3	69,97	69,98	70,07
O	9,62	9,56	—
H_2O	9,59	—	—

$MoO_3 : 1H_2O_2$.

Zu der Lösung wird unter Umrühren Alkohol gesetzt, bis eine schwache Trübung entsteht. Zunächst bildet sich am Boden eine gelbe Lösung, die bald kristallinisch erstarrt (I). Die Trübung verschwindet allmählich, und es scheiden sich an den Wänden des Becherglases kleine Kristalle aus (II). I und II wurden nach dem Trocknen unter der Lupe getrennt (II sieht bedeutend heller als I aus). Die Analyse von I führt auf die Formel:

$3(NH_4)_2O.7MoO_3.4O + 6^1/_3H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	11,64	11,46	11,25
MoO_3	75,10	75,01	75,27
O	4,77	4,57	4,65
H_2O	8,49	—	—

Die Analyse von II ergibt:

$3(NH_4)_2O.7MoO_3.2O + 6H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
$(NH_4)_2O$	11,97	11,85
MoO_3	77,30	77,20
O	2,45	2,60
H_2O	8,28	—

Besonders bemerkenswert hierbei ist das Auftreten von Kristallen, deren Gehalt an aktivem Sauerstoff zwischen 2,5 und 8% liegt (s. S. 33 oben), während sich sonst nur amorphe Produkte von einem Sauerstoffgehalt zwischen diesen Grenzen gebildet haben.

Alle diese Produkte sind zum Teil sehr schwer löslich in

Wasser. Sie zersetzen sich unter Sauerstoffabgabe damit, und es kristallisieren aus der wässrigen Lösung die unter IIa beschriebenen Kristalle.

d) Einwerkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Ammoniumparamolybdat in schwefelsaurer Lösung.

Die bis hier angestellten Kristallisationsversuche fanden in wässriger Lösung statt. Das Ergebnis waren Produkte, bei denen Säure und Base in demselben Verhältnis stehen wie im Ausgangsmaterial, nämlich 3 : 7. Bemerkenswert ist nun, daß Bärwald nach seinen durchaus exakt erscheinenden Arbeiten zu Kristallen gelangte, bei denen er dies Verhältnis nicht fand. Dieses Resultat kann ich nur dadurch erklären, daß er käufliches Wasserstoffsuperoxyd anwandte, dessen Reinheit früher viel zu wünschen übrig ließ. Die darin enthaltenen freien Mineralsäuren mögen eine Umsetzung des 7/3fachen Salzes in ein anderes saures Salz herbeigeführt haben, dessen Verbindung mit dem aktiven Sauerstoff sich dann ausschied. Um diese Verhältnisse näher zu untersuchen, habe ich einen Teil der obigen Versuche in schwefelsaurer Lösung wiederholt, wobei ich die Versuchsbedingungen etwas extrem gewählt habe. Es wurden 23 ccm H_2O mit ca. 7 ccm konz. H_2SO_4 versetzt und in das erkaltete Gemisch 35 ccm 30prozentiges H_2O_2 gebracht. In dieser Flüssigkeit wurden 30 g Ammoniumparamolybdat gelöst, was unter starkem Erwärmen vor sich ging. Nach 10 Tagen hatte sich ein amorpher, orangegelber Niederschlag abgeschieden, der abgesaugt wurde. Die Analyse ergab:

	Gefunden I:	
$(NH_4)_2O$	6,52	6,57
MoO_3	61,96	62,19
O	—	—
H_2O	—	—

Nach weiteren zwei Tagen bildete sich ein neuer Niederschlag von der Zusammensetzung.

	Gefunden II:	
$(NH_4)_2O$	7,55	7,61
MoO_3	57,98	58,17
O	—	—
H_2O	—	—

Die Substanz löste sich kaum in kaltem Wasser, leicht dagegen in Kalilauge. Beim Erhitzen trat ein intensiver Geruch nach schwefliger Säure auf. Die Substanz enthielt also anscheinend noch Schwefelsäure. Deswegen wurde nur Base und Molybdänsäure bestimmt, deren Verhältnis zu einander ja durch den Gehalt an Schwefelsäure keine Veränderung erfährt. Dieses Verhältnis ergab sich bei I zu 1 : 3,42 = 2 : 7; bei II zu 1 : 2,75 = 4 : 11. Es hat also hier das Verhältnis von Base und Säure dem Ausgangsmaterial gegenüber eine Aenderung erfahren. Kristalle darzustellen habe ich nicht versucht; sie dürften sich bei einer geringeren Säurekonzentration leicht bilden.

III.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf andere Ammoniummolybdate.

Zum ferneren Studium der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Ammoniummolybdate habe ich das normale Salz $(NH_4)_2MoO_4$ und das Oktomolybdat $(NH_4)_2Mo_8O_{25} + 13H_2O$ in Betracht gezogen.

Zur Herstellung des Ammoniummolybdats $(NH_4)_2MoO_4$ wurde die käufliche reine Molybdänsäure in starkem Ammoniak gelöst und die Lösung mit Alkohol gefällt. Der aus feinen Nadeln bestehende Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Versetzt man seine Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd, so färbt sie sich dunkelrot und geht dann infolge der alkalischen Reaktion des Salzes, da das Wasserstoffsuperoxyd zerstört wird, wieder in farblos über. Auch bei tiefen Temperaturen ist die dabei entstehende Verbindung unbeständig. Versuche, sie bei -20^0 zu isolieren oder sie durch Alkohol zu fällen, schlugen fehl. Besser gelingt dies bei Verwendung des Ammoniumoktomolybdats $(NH_4)_2Mo_8O_{25} + 13H_2O$. Da ich das Salz auf andere Weise erhielt, wie bisher beschrieben, lasse ich im folgenden die Darstellungsweise folgen: 200 g Ammoniumparamolybdat wurden in 1000 ccm H_2O gelöst und je 25 ccm davon = 5 g mit verschiedenen Mengen einer 10 proz. Salpetersäure versetzt.

Es beginnt also beim Zusatz von 12 ccm einer 10proz. Salpetersäure zu 5 g Ammoniumparamolybdat die Ausscheidung von seidenglänzenden feinen Kristallen von konstanter Zusammensetzung. Sie lösen sich in kaltem Wasser sehr

ccm HNO_3	$(NH_4)_2O$	MoO_3	H_2O	Bemerkung
6	8,09 %	85,85 %	6,06 %	Beim Stehen scheiden sich
7	8,11 „	86,50 „	5,39 „	Nadeln und würfelf. Kristalle
12	4,14 „	80,07 „	15,79 „	ab. Der Gehalt an letzteren
13	3,95 „	79,83 „	16,22 „	nimmt bei steigendem Zusatz
14	3,75 „	79,95 „	16,30 „	von HNO_3 ab. Sie sind
15	3,89 „	79,98 „	16,22 „	schließlich bei 12 ccm gänzlich verschwunden
Berechnet für $(NH_4)_2O.8MoO_3 + 13H_2O$				
	3,62 %	80,11 %	16,27 %	

schwer, in heißem dagegen sehr leicht und kristallisieren beim Erkalten wieder aus, dagegen lösen sie sich leicht in 30proz. Wasserstoffsuperoxyd ($MoO_3 : 2H_2O_2$) unter Bildung einer goldgelben Lösung. Diese Lösung wird allmählich dunkelrot und scheidet nach 5 Tagen dunkelrote amorphe Produkte aus von der Zusammensetzung:

$(NH_4)_2O.8MoO_3.10O + 19H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	3,05	3,28	3,05
MoO_3	67,51	67,61	67,42
O	9,38	9,16	8,95
H_2O	20,06	—	—

Nach weiteren 5 Tagen hat sich aus der Mutterlauge ein sauerstoffärmeres Produkt ausgeschieden:

$2(NH_4)_2O.16MoO_3.15O + 37H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	3,14	3,08	3,20
MoO_3	69,51	69,43	69,36
O	7,24	7,32	7,32
H_2O	20,11	—	—

Diese Produkte sind kaum in Wasser löslich, in Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure nur unter stärkerem Erwärmen.

Bei Verwendung von 15proz. Wasserstoffsuperoxyd $MoO_3 : 2H_2O_2$ löst sich das Oktomolybdat in der Kälte auch noch, aber bedeutend schwieriger. Auch hier wird die goldgelbe Lösung allmählich dunkelrot und zähflüssig und erstarrt schließlich zu einer dunkelroten glasigen Masse. Die Analyse ergibt die Formel:

$$(NH_4)_2O.8MoO_3.6O + 20H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
$(NH_4)_2O$	3,15	3,21
MoO_3	69,37	69,78
O	5,78	5,69
H_2O	21,70	21,32

IV.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Natriumparamolybdat.

Bärwald hatte seiner Zeit vergebens versucht, aus dem Natriumparamolybdat durch Wasserstoffsuperoxyd zu kristallisierten Verbindungen zu gelangen. Später sind dann Versuche in dieser Hinsicht nicht mehr vorgenommen.

Das dem Ammoniumparamolybdat entsprechende Natriumparamolybdat wurde dargestellt durch Auflösen der käuflichen reinen Molybdänsäure in etwas mehr als der berechneten Menge Natriumkarbonat. Aus dieser Lösung schieden sich nach Konzentration und einigem Stehen sehr schön ausgebildete Kristalle ab, die an der Luft leicht verwitterten. Die Analyse ergab:

$$Na_6Mo_7O_{24} + 22H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Na_2O	11,71	11,70	11,65
MoO_3	63,38	63,20	63,32
H_2O	24,92	25,14	25,11

Zum Zwecke der Darstellung von Kristallen wurde das feingepulverte Salz in 30proz. Wasserstoffsuperoxyd ($MoO_3 : 3H_2O_2$) gelöst. Nach zwei Wochen schieden sich aus der Lösung gut ausgebildete goldgelbe Kristalle ab (I). Aus der Mutterlauge wurden nach zwei und vier Tagen noch weitere zwei Fraktionen (II und III) von Kristallen gewonnen. Die Analyse ergab die Formel:

$$3Na_2O.7MoO_3.1{,}4O + 20H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Na_2O	11,31 %	11,95 %	12,10 %	—
MoO_3	63,92	—	63,76 63,76	—
O	1,42	1,37 1,39	1,39 1,40	1,40 1,33
H_2O	22,85	22,80 22,85	22,82	—

Dieselben Kristalle ergeben sich, wenn man 3proz. und 5proz. Wasserstoffsuperoxyd ($MoO_3 : 2H_2O_2$) anwendet.

	Gefunden:	
	3%	5% H_2O
Na_2O	—	12,17
MoO_3	—	63,62
O	1,40	1,37
H_2O	22,81	22,77

Falls man obige 3proz. Lösung mit Alkohol vorsichtig versetzt, erhält man ebenfalls Kristalle von vorstehender Zusammensetzung:

	Gefunden:	
Na_2O	12,03	11,94
MoO_3	63,88	63,74
O	1,45	1,45
H_2O	22,69	22,83

Es steht also in allen diesen Kristallen Base und Säure in demselben Verhältnis wie im Ausgangsmaterial. Ferner hat bei genügendem Ueberschuß von Wasserstoffsuperoxyd die Konzentration keinen Einfluß auf den Gehalt an aktivem Sauerstoff, also ganz im Gegensatz zum Ammoniumparamolybdat. Ob sie auch hier ein sauerstoffreicheres Produkt gewinnen läßt, wenn man höher als 30proz. Wasserstoffsuper-

oxyd anwendet, habe ich nicht versucht, allerdings gelangte ich einmal zu gelben Kristallen von 1,8% aktivem Sauerstoff, konnte sie jedoch nicht mehr wiedererhalten.

Zu ganz ähnlichen Verhältnissen wie beim Ammoniumparamolybdat gelangt man, wenn man die hochprozentigen Lösungen mit einem großen Ueberschuß von Alkohol versetzt. Es bildet sich zunächst ein Niederschlag, der sich beim Umrühren wieder auflöst. Zuletzt bleibt eine schwache Trübung, die sich bald zu Boden setzt. Aus der klaren überstehenden Flüssigkeit scheiden sich an den Wänden des Becherglases allmählich kleine, nadelförmige, hellgelbe Kristalle ab, und zwar in Form von Drusen, die nach und nach zu Boden fallen. Innerhalb 24 Stunden hat sich so eine größere Menge von Kristallen angesammelt, die abgesaugt und getrocknet wird. Die Analyse führte zu der Formel:

$$Na_2O.2MoO_3.4O + 3^1/_4H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	
Na_2O	13,14	13,47	—	13,41	13,37
MoO_3	60,93	61,38	61,24	61,25	61,15
O	13,54	13,28	13,28	13,34	13,10
		13,33	13,32		
H_2O	12,39	12,18	12,25	12,27	12,25

Die Mutterlauge obiger Kristalle läßt sich nicht mehr durch Alkohol fällen. Beim Eindunsten hinterläßt sie ein rotgelbes, zähflüssiges Produkt. Die Analysen wurden mit Material gemacht, das von drei verschiedenen Darstellungen herrührte. (10 g des Natriumparamolybdats wurden in 15 g 30proz. H_2O_2 gelöst und 120 ccm absoluter Alkohol allmählich hinzugefügt.) Die Kristalle sind im trocknen Zustande sehr beständig und zersetzen sich auch beim längeren Liegen nicht. Das Verhältnis von Base und Säure in den neuen Kristallen ist nicht mehr 3 : 7, sondern wie bei der ent-

sprechenden Ammoniumverbindung 1 : 2. Unter etwas abgeänderten Bedingungen erhielt ich das Salz

$$Na_2O.2MoO_3.4O + 6H_2O.$$

in ebenfalls sehr schönen hellgelben Kristallen:

	Berechnet:	Gefunden:	
Na_2O	11,89	12,16	12,16
MoO_3	55,15	55,15	55,23
O	12,26	12,10	12,06
H_2O	20,70	20,59	20,63

Man gelangt auch hier durch Fällung mit Alkohol zu amorphen Produkten, die ich aber nicht weiter untersucht habe.

Aus dem normalen Salz $Na_2MoO_4 + 2H_2O$ gelingt es infolge seiner alkalischen Reaktion ebensowenig wie beim entsprechenden Ammoniumsalz irgendwelche Produkte zu gewinnen, die Gehalt an aktivem Sauerstoff aufweisen.

V.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kaliumtrimolybdat.

Schon Muthmann und Nagel[8] hatten vergebens versucht, durch Auflösen von Kaliumparamolybdat in Wasserstoffsuperoxyd und Verdunstenlassen der Lösungen zu einheitlichen Produkten zu gelangen. Es schied sich beim Eindunsten im Vakuum ein amorphes, orangefarbenes Pulver ab, das keinen konstanten Gehalt an Kalium und Molybdänsäure zeigte. Ich habe davon Abstand genommen die Versuche zu wiederholen. Das Kaliumparamolybdat ist im Gegensatz zu dem Ammonium- und Natriumparamolybdat in wässriger Lösung durchaus unbeständig, indem es in normales Kaliummolybdat und Kaliumtrimolybdat zerfällt. Im übrigen läßt es sich auch kaum frei von Mutterlauge darstellen, da es aus Wasser nicht umkristallisiert werden, sondern nur durch Pressen gereinigt werden kann. Zu dem folgenden Versuch benutzte ich daher das Kaliumtrimolybdat, das leicht und in großer Reinheit herzustellen ist. Man schmilzt zu diesem Zwecke einen Teil Molybdänsäure und zwei Teile Kaliumkarbonat zusammen und kocht die erkaltete Schmelze mit Wasser aus, wobei sie sich allmählich löst. Die Lösung zersetzt sich bald und erstarrt in kurzer Zeit unter Abscheidung feiner Nadeln. Diese wurden durch mehrfaches Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Die Analyse ergab die Formel:

8. Zeitschr. f. anorg. Chemie 17, 73—81.

$K_2Mo_3O_{10} + 3H_2O$

	Berechnet:	Gefunden:	
K_2O	16,23	16,29	16,25
MoO_3	74,46	74,30	74,38
H_2O	9,31	9,39	9,33

Da von den oben erwähnten Autoren die durch Eindunstenlassen von Lösnugen des Kaliumtrimolybdats in Wasserstoffsuperoxyd gewonnenen Kristalle bereits genau studiert worden sind, beschränkte ich mich darauf, die Fällbarkeit dieser Lösungen durch Alkohol zu untersuchen. Es wurden 10 g Kaliumtrimolybdat in 24 g 30proz. Wasserstoffsuperoxyd (d. h. $MoO_3 : 4H_2O_2$) eingetragen; da sich in der Kälte kaum etwas löste, wurde gelinde erwärmt, wodurch eine klare, rotgelbe Lösung resultierte. Diese wurde nach dem Erkalten mit 120 ccm absolutem Alkohol versetzt. Die entstehende hellgelbe Fällung setzte sich schnell ab. Nach zweitägigem Stehen war der Niederschlag kristallin geworden (knirschte unter dem Glasstab) und ließ sich gut absaugen. Unter dem Mikroskop waren keine Kristalle wahrzunehmen. Die Analyse führte zu der Formel:

$K_2O.2MoO_3.4O + 1H_2O.$

	Berechnet:	Gefunden:	
K_2O	20,31	20,70	20,97
MoO_3	62,03	61,49	61,31
O	13,78	13,58	—
H_2O	3,88	4,04	—

Der Niederschlag, der trocken aufbewahrt sehr beständig ist, zeigt, daß das Verhältnis von Base und Säure gleich 1 : 2 ist.

VI.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Lithiummolybdate.

Zur Verwendung gelangte das von Kahlbaum bezogene saure Lithiummolybdat von der Formel $5Li_2Mo_2O_7 + 9H_2O$. Dieses löst sich in 30proz. Wasserstoffsuperoxyd unter Rotbraunfärbung und starker Erwärmung. Die rotbraune Farbe verschwindet allmählich unter Sauerstoffentwicklung. Es resultiert ein helles Gelb. Es gelang nicht, diese Flüssigkeit zum Kristallisieren zu bringen; auch nach 6 Monaten war sie noch nicht eingedunstet.

VII.

Theoretische Erklärung der entstandenen Verbindungen.

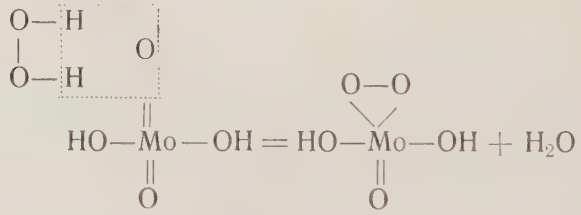
Die von mir erhaltenen Verbindungen, bei denen Base, Säure und aktiver Sauerstoff im Verhältnis 1 : 2 : 4 stehen, waren bisher nicht dargestellt worden, ihre Darstellung auch nicht versucht worden. Ueber die Konstitution der durch Auskristallisieren erhaltenen Körper gehen die Meinungen sehr auseinander. Bärwald sieht sie als Wasserstoffsuperoxydanlagerung an die Molybdänsäure an, Péchard glaubt, daß ihnen eine Permolybdänsäure $HMoO_4$ zugrunde liegt, Muthmann faßt sie als „Ozomolybdate“ auf, d. h. als Molybdate, in denen die Sauerstoffatome der Molybdänsäure nach

einander durch labile Doppelatome (s. u.) ersetzt werden können. Ich habe mich dieser letzteren Meinung angeschlossen und beweise sie im folgenden.

Das einzige, was wohl bis jetzt als unwidersprochen zu bezeichnen ist, ist die Existenz einer Permolybdänsäure H_2MoO_5. Von dieser Säure sind auch bereits Derivate bekannt, wie die von Piccini[9] hergestellten Fluoxypermolybdate, die er durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf fluoxymolybdänsaures Kalium herstellte: z. B.

$$MoO_3Fl_2.2KFl + H_2O$$

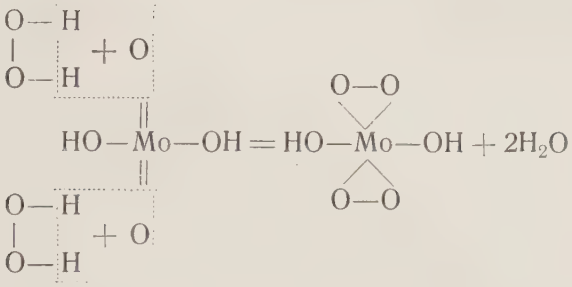
usw. Zu der gleichen Formel wie Muthmann gelangt auch Pissarjewsky[10], wenn er zunächst daneben auch noch die Permolybdänsäure Péchards für richtig hält. „Molybdänsäure und Wolframsäure bilden nicht nur Hyperoxyde von der Zusammensetzung W_2O_7 und Mo_2O_7 sondern auch Hyperoxyde vom Typus der Ueberuransäure UO_4 : WO_4 und MoO_4." Auch er leitet die Hyperoxyde vom Wasserstoffsuperoxyd ab und kommt demgemäß zu denselben labilen Sauerstoffatomen wie Muthmann, entsprechend dem Schema:



Die weitere physikalisch-chemische Untersuchung führt ihn auf die Tatsache, daß in Lösung noch tatsächlich andere Uebersäuren existieren können als man im festen Zustande gefunden hat. Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuper-

9. Zeitschr. f. anorg. Chemie I 51—53.
10. Liter, S. 2 Anm. 5.

oxyd auf Molybdänsäure findet sich das Maximum der Wärmeentwicklung nicht bei dem Verhältnis $MoO_3 : H_2O_2$, was der Säure H_2MoO_5 entspricht, sondern bei dem Verhältnis $MoO_3 : 2H_2O_2$, was zu einer Säure H_2MoO_6 führt. Auf anderem Wege war bereits Brode[11] zu demselben Ergebnis gelangt. Die Konstitution dieser Säure ergibt sich dann zu:

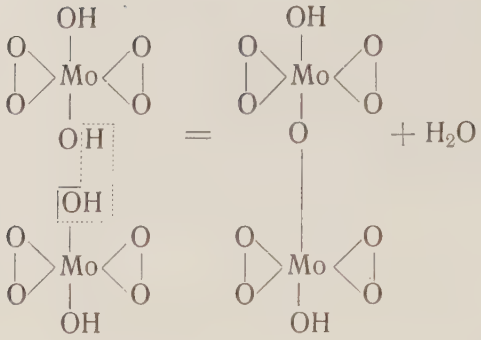


Von obigen Säuren lassen sich auch noch Pyrosäuren ableiten, z. B. $H_2Mo_2O_{11} = 2H_2MoO_6 - H_2O$ (analog existiert neben der Pervanadinsäure eine Pyropervanadinsäure[12]. Diese Säuren H_2MoO_6 und $H_2Mo_2O_{11}$ sind bisher weder dargestellt worden, noch hat man Salze von ihnen gefunden. Ich sehe als solche die von mir hergestellten Salze an, in denen das Verhältnis von Base, Säure und aktivem Sauerstoff 1 : 2 : 4 ist, nämlich

$(NH_4)_2O.2MoO_3.4O + 1H_2O$
$Na_2O.2MoO_3.4O + 6H_2O$ bezw. $4^1/_4H_2O$
$K_2O.2MoO_3.4O + 1H_2O.$

Sie sind dann Substitutionsprodukte der Pyropermolybdänsäure $H_2Mo_2O_{11}$, deren Konstitution sich ergeben würde

11. Liter, S. 2 Anm. 6.
12. Zeitschr. f. anorg. Chemie 19 S. 405.



Die Säure ist demnach durchaus symmetrisch gebaut, woraus man auf die Beständigkeit ihrer Salze schließen könnte. Falls man obenstehende Formeln in anderer Weise schreibt[13]:

$$(NH_4)_2H_2Mo_2O_{12} = 2NH_4HMoO_6$$
$$Na_2H_2Mo_2O_{12} = 2NaHMoO_6$$
$$K_2H_2Mo_2O_{12} = 2KHMoO_6$$

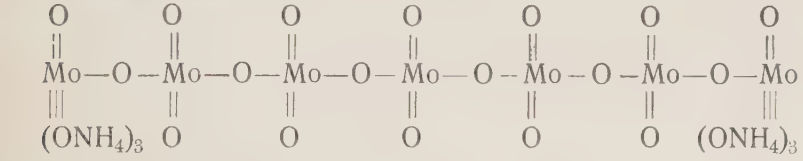
kann man sie als Monosubstitutionsprodukte der Permolybdänsäure H_2MoO_6 auffassen. Mir ist es nicht gelungen, auch Bisubstitutionsprodukte letzterer herzustellen. Ich ziehe deswegen die erstere Formel vor. Wenn also eine Permolybdänsäure H_2MoO_6 und ihre Pyrosäure $H_2Mo_2O_{11}$ im freien Zustande nicht existieren, so lassen sich doch ihre Alkalisalze durch Fällung mit Alkohol in schönen, beständigen Kristallen erhalten. Besonders bemerkenswert ist hierbei, daß als Ausgangsmaterial zu dem Kaliumsalze nicht wie bei den anderen Salzen das Paramolybdat, sondern das Trimolybdat benutzt wurde. Eine weitere Einführung von aktivem Sauerstoff in das Molekül der Molybdänsäure ist mir nicht gelungen und ist auch nach Annahme obiger Konstitution unmöglich.

Schwieriger ist es eine Erklärung für die Konstitution der Kristalle zu finden, die man durch langsames Verdunstenlassen von Lösungen erhält, und für die amorphen alkoholi-

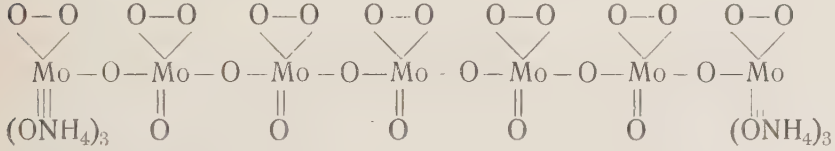
13. Durch Addition des Kristallwassers.

schen Fällungen. Sowohl bei dem Natriumsalz wie bei dem Ammoniumsalz stehen Säure und Base in demselben Verhältnis, wie im Ausgangsmaterial, nämlich 7 : 3. Muthmann, der nur zwei dieser Salze hergestellt hat, leitet sie daher von dem Ammoniumparamolybdat ab, indem er einen Ersatz von Sauerstoffatomen durch labile Doppelatome annimmt. Er kommt dann zu den Formeln:

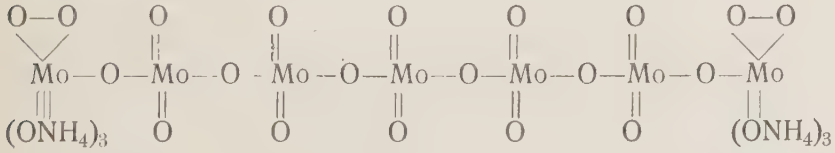
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$:



$(NH_4)_6Mo_7O_{31}$:



$(NH_4)_6Mo_7O_{26}$:



Diese Deutung Muthmanns ist durchaus im Einklang mit den von mir dargestellten Pyropermolybdaten, jedoch lassen sich nicht alle dargestellten Verbindungen ohne weiteres dadurch erklären. Ich habe sie in bezug auf das gelbe Muthmannsche Ozomolybdat bestätigen können. Ferner fügt sich das auf Seite 28 dargestellte Salz

$$3(NH_4)_2O.7MoO.1O + 6H_2O$$

gut in die Reihe, ebenso diejenigen amorphen Produkte, die ich nachstehend anführe:

$3(NH_4)_2O.7MoO_3.4O.$
$3(NH_4)_2O.7MoO_3.5O.$
$3(NH_4)_2O.7MoO_3.6O.$
$3(NH_4)_2O.7MoO_3.9O.$

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse bei dem Muthmannschen roten Permolybdat. Die von Muthmann für den aktiven Sauerstoff gefundene Zahl 7,68 % kann ich infolge seiner Analysenweise nicht als richtig erachten, und setze dafür 8,20 % (daß wir denselben Körper in den Händen gehabt haben, beweist die Uebereinstimmung des Molybdänsäure- und Ammoniakgehalts). Das Verhältnis von Base, Säure, Sauerstoff und Wasser ist dann nicht 3 : 7 : 7 : 12 sondern 3 : 7 : 7,7 : 11,75 oder 9 : 21 : 23 : 35. Einen Ersatz von Sauerstoffatomen durch labile Doppelatome hier anzunehmen, halte ich zunächst für ausgeschlossen, da man dann zu einer Molybdänkette von 21 Gliedern gelangen würde, die im höchsten Grade unwahrscheinlich ist. Will man aber dabei bleiben, so ist man gezwungen, entweder außer einem solchen Ersatz noch eine einfache Anlagerung von Wasserstoffsuperoxyd anzunehmen, oder überhaupt die dargestellten Verbindungen als Gemische aufzufassen. Eine Anlagerung von Wasserstoffsuperoxyd würde ebenfalls zu einer sehr langen Kette führen. Es bleibt daher nur noch übrig, die Verbindungen als Gemische aufzufassen. — Der bei vollständigem Ersatz der Sauerstoffatome im Ammoniumparamolybdat durch Doppelatome resultierenden Verbindung würde die Formel zukommen:

$$3(NH_4)_2O.7M.O_3.14O = (NH_4)_6Mo_7O_{38},$$

da nach Seite 58 das Verhältnis der Molybdänsäure zum aktiven Sauerstoff nicht höher wie 1 : 2 sein kann. Sie ist rein hypothetischen Charakters; aber es ist nicht ausgeschlossen, daß sie dargestellt werden könnte. Wie aus den

Versuchen auf Seite 33 hervorgeht, wird durch steigende Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds der aktive Sauerstoff im Molekül angehäuft, und bei sehr hochprozentigem könnte man wohl schließlich das Verhältnis MoO_3 : 2O erlangen. Denkt man sich nun, daß diese Verbindung sich in jedem Verhältnis mit dem Ammoniumparamolybdat ausscheiden kann, so hat man die Erklärung für die sehr große Anzahl von Verbindungen, die man durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Ammoniumparamolybdat erhält. Hierdurch würde auch die Farbe der Verbindungen eine ausreichende Erklärung finden. Sie geht von rotgelb über goldgelb, hellgelb bis beinahe in ein reines weiß über. Die Zusammensetzung nähert sich auch mit dieser Farbabstufung bedingungsgemäß der des Ammoniumparamolybdats. Die Formel würde also sein

$$(NH_4)_6Mo_7O_{38} + x(NH_4)_6Mo_7O_{21},$$

worin x eine ganze Zahl oder ein einfacher Bruch ist. In der folgenden Tabelle gebe ich die Zusammensetzung der von mir dargestellten Körper (unter I stehen Teile: $3(NH_4)_2O.7MoO_3.14O$, unter II Teile: $3(NH_4)_2O.7MoO_3$).

Geh. akt. O in %	Berechn. Formel	I.	II.
10,09	9 : 21 : 28	2 :	1
9,62	9 : 21 : 26	5 :	3
9,73	3 : 7 : 9	9 :	5
8,59	3 : 7 : 8	4 :	3
8,20	9 : 21 : 23	5 :	4
8,06	12 : 28 : 29	1 :	1
6,75	3 : 7 : 6	3 :	4
5,82	3 : 7 : 5	5 :	9
4,77	3 : 7 : 4	2 :	5
2,45	3 : 7 : 2	1 :	6
2,33	3 : 7 : 2	1 :	6

Geh. akt. O in %	Berechn. Formel	I.	II.
2,15	12 : 28 : 7	1 :	7
2,05	9 : 21 : 5	2 :	15
1,71	15 : 35 : 7	1 :	9
1,19	3 : 7 : 1	1 :	13
1,04	18 : 42 : 5	1 :	16
0,31	12 : 28 : 1	1 :	55

Die von Péchard angegebene Permolybdänsäure $HMoO_4$ kann ich nur auf falsche Analyse zurückführen. Ich habe sie ebensowenig wie Muthmann gefunden.

Auch die Bärwaldsche Annahme von Wasserstoffsuperoxydanlagerung kann leicht widerlegt werden. Schon die Salze, bei denen Base und Säure im Verhältnis 1 : 2 stehen, haben zu wenig Wasser, um einer Erklärung nach Bärwald zu genügen. Vergleicht man ferner die Verbindungen, deren Gehalt an aktivem Sauerstoff 1,23 und 2,15 % beträgt, nämlich:

$$9(NH_4)_2O.21MoO_3.3O + 19H_2O \text{ und}$$
$$12(NH_4)_2O.28MoO_3.7O + 24H_2O,$$

so ergibt sich nach Umrechnung:

$$72(NH_4)_2O.84MoO_3.12O + 112H_2O \text{ resp.}$$
$$72(NH_4)_2O.84MoO_3.21O + 108H_2O;$$

trotzdem also der Sauerstoff von 12 auf 21 gestiegen ist, hat sich der Wassergehalt nicht nur nicht entsprechend vermehrt, sondern ist sogar gefallen.

Die Konstitution der übrigen Verbindungen läßt sich analog erklären. So würde für das Natriumsalz $3Na_2O.7MoO_3$ 1,4O die Formel folgen:

$$3Na_2O.7MoO_3.14O + 9(3Na_2O.7MoO_3).$$

Zusammenfassung.

Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Ammoniumparamolybdat erhält man eine große Anzahl von Verbindungen, die einen mehr oder minder beträchtlichen Gehalt an aktivem Sauerstoff aufweisen. Diese Verbindungen sind teils kristallinischer, teils amorpher Natur. Kristalle bilden sich stets, wenn man Lösungen von Ammoniumparamolybdat in Wasserstoffsuperoxyd verdunsten läßt, ihr Gehalt an aktivem Sauerstoff richtet sich sowohl nach der angewandten Menge als auch nach der Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds. Von 10%igem an aufwärts beginnen die hochprozentigen rotgelben Kristalle sich auszuscheiden, und zwar mit steigender Konzentration in wachsender Menge. Die aus der Mutterlauge gebildeten oder durch Einwirkung von weniger als 10proz. Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen Kristalle sind gelb und weisen einen Höchstgehalt von 2,5% aktivem Sauerstoff auf. Durch Verringerung der Menge des Wasserstoffsuperoxyds kann man nach Belieben leicht unter diesen Gehalt gelangen. Die Farbe der entstehenden Verbindungen geht dann mit fallendem Sauerstoffgehalt von einem kräftigen Gelb in beinahe Reinweiß über und ihre Zusammensetzung nähert sich der des Ammoniumparamolybdats. Die Kristalle sind in trocknem Zustande sehr beständig. Das Verhältnis von Base zu Säure in ihnen ist dasselbe wie im Ausgangsmaterial, nämlich 3 : 7. Ein Umkristallisieren, besonders der rotgelben Kristalle aus Wasser ist nicht möglich, da sie sich darin unter Sauerstoffabgabe zersetzen. Aus dieser Lösung scheiden sich allerdings wieder

Kristalle aus, aber von geringerem Gehalt an aktivem Sauerstoff. Die von Muthmann für den aktiven Sauerstoffgehalt der rotgelben Kristalle angegebenen Zahlen sind daher unrichtig, da er diesen mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung bestimmte. Ich habe deswegen in überschüssigem, angesäuerten Permanganat gelöst und den Ueberschuß mit Ferrosulfat oder Oxalsäure zurücktitriert. Die erhaltenen Zahlen stimmten sehr gut überein mit der von mir angegebenen jodometrischen Methode.

Teilweise veränderte Verhältnisse findet man, wenn man die Lösungen von Ammoniumparamolybdat in Wasserstoffsuperoxyd mit Alkohol versetzt. Aus Lösungen, bei denen das Verhältnis des Wasserstoffsuperoxyds zur Molybdänsäure gleich 2 oder größer als 2 ist, fällt beim Versetzen mit viel Alkohol ein zitronengelber amorpher Niederschlag aus, der sich beim Stehen in Kristalle umwandelt. Die Zeit, die er dazu braucht, ist bei 30proz. Wasserstoffsuperoxyd am kleinsten und wird mit fallender Konzentration größer. Den Kristallen kommt die Formel

$$(NH_4)_2O.2MoO_3.4O + 1H_2O$$

zu. Sie sind als Ammoniumsalze der Permolybdänsäure H_2MoO_6 oder der Pyropermolybdänsäure $H_2Mo_2O_{11}$ aufzufassen. In ihnen stehen also Base und Säure in einem anderen Verhältnis (1 : 2) als im Ausgangsmaterial. Sie sind trocken aufbewahrt durchaus beständig, zersetzen sich aber mit Wasser unter Sauerstoffabgabe. Aus Lösungen, bei denen das Verhältnis kleiner als 2 ist, fallen durch viel Alkohol rotgelbe Niederschläge, die einen je nach den Ausgangsbedingungen wechselnden Gehalt an aktivem Sauerstoff haben. Bei ihnen steht Base und Säure wieder im Verhältnis 3 : 7. Sie sind ebenfalls beständig, lösen sich aber ziemlich schwer in Wasser. Aus ihren wässrigen Lösungen scheiden sich die oben erwähnten gelben Kristalle ab. Durch Fällen der Lösung von Ammoniumparamolybdat in niedrig-

prozentigem Wasserstoffsuperoxyd mit wenig Alkohol bekommt man dieselben Kristalle, die man auch durch Verdunstenlassen erhält.

Auch wenn man von anderen sauren Molybdaten ausgeht, z. B. vom Oktomolybdat, $(NH_4)_2Mo_8O_{25} + 13H_2O$, erhält man durch Verdunstenlassen Körper, in denen Base und Säure im Verhältnis 1 : 8 stehen[1], jedoch erhält man in diesem Falle keine Kristalle, sondern nur amorphe rotgelbe Produkte. Anders liegt der Fall, wenn man in saurer, z. B. schwefelsaurer Lösung arbeitet. Die ausgeschiedenen Produkte sind dann ebenfalls amorpher Natur, jedoch ist in ihnen das Verhältnis von Base und Säure im Vergleich zum Ausgangsmaterial vollständig geändert, und zwar auf Kosten der Base. Das Ammoniumparamolybdat wird dann durch die hinzugefügte Säure in ein anderes saures Molybdat übergeführt, das sich in Verbindung mit dem aktiven Sauerstoff ausscheidet. Aehnlich wie oben geschildert, liegen die Verhältnisse, wenn man vom Natriumparamolybdat ausgeht. Hier scheiden sich sowohl bei Anwendung von hochprozentigem als auch von niedrigprozentigem Wasserstoffsuperoxyd dieselben gelben Kristalle aus, mit einem Sauerstoffgehalt von 1,4 %. Bei Anwendung geringerer Menge von Wasserstoffsuperoxyd läßt sich ebenfalls der Gehalt an aktivem Sauerstoff vermindern. Auch hier stehen Base und Säure in demselben Verhältnis wie im Ausgangsmaterial. Durch Fällung mit Alkohol kann man sowohl dieselben Kristalle erhalten, zu denen man durch Verdunstenlassen gelangt, als auch amorphe Produkte. Durch Fällung mit sehr viel Alkohol gelangt man bei großem Ueberschuß von hochprozentigem Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls zu Kristallen, und zwar scheiden sich hier die Kristalle nach längerem Stehen aus der klaren Lösung aus. Es findet also nicht wie bei dem Ammoniumsalz die Umwandlung eines

1. Also wie im Ausgangsmaterial.

amorphen Produktes in Kristalle statt. Die Kristalle haben die Formel:

$$Na_2O.2MoO_3.4O + 3^1/_2H_2O \text{ resp. } 6H_2O.$$

Im übrigen sind sie ganz analog dem entsprechenden Ammoniumsalze.

Die normalen Verbindungen $(NH_4)_2MoO_4$ und $Na_2MoO_4 + 2H_2O$ geben mit Wasserstoffsuperoxyd keine sauerstoffhaltigen Körper, die sich isolieren lassen. Die zuerst entstehende rotbraune Färbung verschwindet bald, da das Wasserstoffsuperoxyd durch die alkalische Reaktion des Salzes zerstört wird.

Entsprechend den Pyropermolybdaten des Ammoniums und Natriums verhält sich das Kaliumpyropermolybdat, das man auf ähnliche Weise, wie die ersteren erhält. Als Ausgangsmaterial diente aber hierbei das Trimolybdat. Die resultierende Verbindung führt die Formel

$$K_2O.2MoO_3.4O + 1H_2.O$$

Aus dem Lithiummolybdat ließ sich kein Körper erhalten, der Gehalt an aktivem Sauerstoff aufwies. Was die Konstitution anbetrifft, so kann den beschriebenen Salzen nur eine bestimmte Persäure zugrunde liegen, wenn man Mischungen dieser Persäure mit dem Ammoniumparamolybdat annimmt. Ich nehme als diese Persäure eine solche an, bei der Molybdänsäure und aktiver Sauerstoff im Verhältnis 1 : 2 stehen. Die Formel für die Ammoniummolybdate, die aktiven Sauerstoff enthalten, würde dann sein:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{38} + x(NH_4)_6Mo_7O_{24}$$

in der x eine ganze Zahl oder ein einfacher Bruch ist. Diese Auffassung wird durch die oben geschilderten Pyropermolybdate bestätigt.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. von Knorre im elektrochemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Charlottenburg in den Jahren 1909—1911 ausgeführt. Dem im Dezember vorigen Jahres Verstorbenen, der meinen Arbeiten als auch mir persönlich stets großes Interesse entgegenbrachte, spreche ich an dieser Stelle noch einmal meinen herzlichsten Dank aus.

Lebenslauf.

Ich — Kurt Friederici — wurde am 21. August 1886 in Eichholz Kr. Liegnitz als Sohn des damaligen Wirtschaftsinspektors Arnold Friederici geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Nach Vorbereitung durch die Elementarschule und den Hauslehrer besuchte ich die Oberrealschule zu Breslau, die ich Ostern 1906 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Mein Studium begann ich an der Technischen Hochschule zu Berlin in der Abteilung für Chemie und Hüttenkunde und ließ mich Ostern 1908 bei der philosophischen Fakultät der Universität Berlin einschreiben. Meine Promotionsprüfung bestand ich am 22. Juli 1911.

Ich besuchte die Vorlesungen der Herren: an der Technischen Hochschule: von Knorre, Liebermann, Witt, Hirschwald, Erdmannn Arndt, Simonis, Holde, Doeltz, Kurlbaum, Miethe, Schuberg;

an der Universität: Riehl, Misch, Dessoir, Rubens, Liebisch, Nernst, Wichelhaus, Eberstadt.